LEGATORIA DI LIBRI
TORRIANI E C.
Succ. a N. BRUSA
MILANO, Via Bossi, 4

TRAITÉ COMPLET

D'ANALYSE CHIMIQUE

APPLIQUÉE AUX

ESSAIS INDUSTRIELS

AVIS DE L'ÉDITEUR

La deuxième édition française, entièrement refondue, du *Traité d'analyse chimique appliquée aux essais industriels* de J. Post et B. Neumann comprendra deux volumes grand in-8° d'environ 900 pages chacun, avec de nombreuses figures ; elle sera publiée en huit fascicules se vendant séparément et renfermant, autant que possible, un groupe d'industries ayant entre elles certaines analogies.

Le *tome premier* contiendra :

Premier fascicule

1. Eau et eaux résiduaires — Dr *J. H. Vogel.*
2. Combustibles . . . . — Dr *H. Langbein.*
3. Pyrométrie . . . . — Dr *B. Neumann.*
4. Gaz des fumées, gaz de chauffage, gaz des moteurs et gaz des mines — Dr *B. Neumann.*

Deuxième fascicule

5. Gaz d'éclairage . . . — Dr *J. Becker.*
6. Carbure de calcium et acétylène . . . . — Dr *J. H. Vogel.*
7. Pétrole, huiles de goudron, paraffine, cire minérale, huiles de graissage, asphalte . — Drs *C. Engler* et *L. Ubbelohde.*
8. Graisses et huiles, glycérine, bougies, savons — Dr *W. Fahrion.*

Troisième fascicule

9. Fer . . . . . — Prof. *A. Ledebur*
10. Métaux autres que le fer — Dr *B. Neumann.*
11. Sels métalliques . . . — Dr *B. Neumann*

Quatrième fascicule

12. Acides inorganiques. . — Dr *Benedict.*
13. Soude . . . . . — Dr *W. Kolb.*
14. Sels potassiques . . . — Dr *Bokemüller.*
15. Potasse et salpêtre . . — Dr *E. Schaefer.*
16. Brome . . . . . — Dr *Bokemüller.*
17. Chlore et chlorure de chaux, ... — Dr *W. Kolb.*
18. Sulfure de sodium, antichlore, alumine, sulfate d'aluminium . . — Dr *W. Kolb.*

Le *tome second* contiendra :

Premier fascicule

19. Chaux, mortiers, ciments et plâtre. . . .
20. Poteries . . . . .
21. Verre et glaçures . .

— Professeurs *H. Seger* et *E. Kramer*

Deuxième fascicule

22. Sucre de betteraves . . — Dr *R. Frühling.*
23. Amidon et fécule, dextrine, glucose . . . — Dr *E. Parow.*
24. Bière . . . . . — Drs *H. Vogel* et *C. Bleisch*
25. Vin . . . . . — Dr *B. Kulisch.*
26. Alcool . . . . . — Dr *H. Hanow.*
27. Vinaigre et esprit de bois . . . . . — Dr *F. Rothenbach.*

Troisième fascicule

28. Engrais commerciaux et fumiers . . . . . — Dr *P. Wagner.*
29. Terre arable et produits agricoles. . . . . — Dr *P. Wagner.*
30. Air . . . . . — Dr *Ch. Nussbaum.*
31. Huiles volatiles . . . — Dr *J. Helle.*
32. Cuir et matières tannantes . . . . . — Dr *M. Philip.*
33. Colle . . . . . — Dr *R. Kissling.*
34. Tabac . . . . . — Dr *R. Kissling.*
35. Caoutchouc et gutta-percha. . . . . — Dr *Ed. Herbst.*
36. Matières explosives et allumettes . . . . . — Dr *H. Kast.*

Quatrième fascicule

37. Goudron de houille . . — Dr *G. Schultz.*
38. Matières colorantes et industries qui s'y rattachent . . . . . — Dr *G. Schultz.*

TRAITÉ COMPLET

D'ANALYSE CHIMIQUE

APPLIQUÉE AUX

ESSAIS INDUSTRIELS

PAR

J. POST

PROFESSEUR HONORAIRE A L'UNIVERSITÉ DE GŒTTINGUE

B. NEUMANN

PROFESSEUR A LA TECHNISCHE HOCHSCHULE DE DARMSTADT

Avec la collaboration de nombreux chimistes et spécialistes

DEUXIÈME ÉDITION FRANÇAISE ENTIÈREMENT REFONDUE

Traduite d'après la troisième édition allemande et augmentée de nombreuses additions

Par le Dr L. GAUTIER

TOME PREMIER. — PREMIER FASCICULE

EAU ET EAUX RÉSIDUAIRES — COMBUSTIBLES
PYROMÉTRIE — GAZ DES FUMÉES, GAZ DE CHAUFFAGE, GAZ DES MOTEURS ET GAZ DES MINES

Avec 104 figures dans le texte

10.57

PARIS
LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE A. HERMANN
LIBRAIRE DE S. M. LE ROI DE SUÈDE
6, RUE DE LA SORBONNE, 6

1907

TRAITÉ COMPLET
D'ANALYSE CHIMIQUE
APPLIQUÉE AUX
ESSAIS INDUSTRIELS

CHAPITRE PREMIER

EAU ET EAUX RÉSIDUAIRES

Par le Dr J.-H. Vogel (Berlin)

EAU POUR L'INDUSTRIE

Les eaux qui servent aux usages industriels doivent être divisées, suivant leur provenance, en eaux météoriques, eaux souterraines, eaux de source et eaux superficielles. Aucune de ces eaux n'est chimiquement pure ; suivant les corps solubles avec lesquels l'eau est mise en contact, elle dissout des quantités plus ou moins grandes de ces corps, qu'il s'agisse de gaz ou de combinaisons inorganiques ou organiques. La quantité et la nature des substances dissoutes décident si l'eau peut ou non être employée aux usages domestiques et dans l'industrie. Les eaux souterraines et les eaux de source sont les plus chargées en substances dissoutes, tandis que l'eau de pluie est celle qui en renferme le moins ; entre les deux se trouvent les eaux des fleuves et des rivières.

Composition. — L'eau météorique (pluie, neige) renferme toujours les éléments qui se rencontrent dans l'air atmosphérique : acide carbonique, acide azotique, acide azoteux, ammoniaque, oxygène et azote ; leur quantité est souvent très faible. Les éléments des eaux souterraines et des eaux de source, ainsi que ceux des eaux des fleuves et des rivières se

composent surtout de combinaisons inorganiques, consistant en sels des acides sulfurique, chlorhydrique, azotique, azoteux, carbonique et silicique, qui contiennent comme éléments positifs les métaux alcalins, le magnésium, le calcium, l'aluminium et le fer. Il s'y trouve, en outre, des combinaisons organiques dissoutes, ainsi que des matières en suspension (argile, sable, substances organiques), qui quelquefois existent en grande quantité.

Il y a lieu de tenir compte des modifications que les influences locales peuvent exercer sur la composition primitive d'une eau. Ces modifications sont dues le plus souvent à des matières provenant d'immondices et de résidus divers, qui viennent se mélanger aux eaux sous forme d'eau d'égout, d'eaux souterraines, de terrains fortement fumés et imprégnés de purin, et sous forme d'eaux résiduaires de fabriques.

Les éléments et les combinaisons qui doivent surtout attirer l'attention, lors de l'analyse d'une eau destinée à être employée dans la grande industrie chimique, les fabriques de couleurs, les teintureries, les fabriques de sucre et de fécule, dans les différentes branches de l'industrie des fermentations, dans l'industrie de la soie, etc., ou comme eau d'alimentation pour les chaudières à vapeur, sont les suivants : *acide sulfurique*, *chlore*, *acide azoteux*, *acide azotique*, *ammoniaque*, *calcium*, *magnésium*, *fer* et *substances organiques*. Les éléments qui se rencontrent plus rarement : métaux alcalins, plomb, hydrogène sulfuré, acide phosphorique, acide silicique, de même que la détermination quantitative des éléments gazéiformes, de l'acide carbonique combiné et du même acide à demi-combiné, etc. (qui peuvent avoir de l'importance lors de l'analyse d'une eau de boisson) ne sont que peu importants pour l'emploi de l'eau aux usages industriels. C'est pour cela que dans les pages suivantes nous ne nous occuperons que de la recherche ou du dosage des combinaisons nommées en premier lieu.

Nous ne décrirons pas toutes les méthodes qui ont été proposées pour le dosage des différents éléments contenus dans l'eau. Nous nous bornerons à indiquer les méthodes de dosage les plus usitées et les mieux étudiées.

Prélèvement des échantillons. — Comme l'analyse ne peut fournir les indications désirées sur la question de savoir si, par exemple, une eau peut être employée sans inconvénient pour l'objet que l'on a en vue, que si l'essai est effectué sur un échantillon moyen convenablement prélevé, il ne faut pas manquer de procéder à ce prélèvement avec toutes les précautions et tout le soin nécessaires. Il faut surtout veiller à ce que des corps étrangers ne viennent pas se mélanger accidentellement avec l'eau, dont la nature primitive serait ainsi altérée. Des règles générales ne peuvent pas être données relativement à l'exécution de la prise d'échantillon. Lorsque c'est possible, l'échantillon ne doit être prélevé que par une personne compétente, qui doit d'abord se renseigner exactement sur les circonstances locales et procéder ensuite suivant la destination de l'eau à examiner. Le prélèvement des échantillons des *eaux superficielles* (eaux

courantes et stagnantes)[1] ne doit jamais être effectué que par les personnes compétentes qui doivent exécuter l'analyse et en interpréter les résultats. Dans le cas où des essais d'eaux superficielles doivent être pratiqués périodiquement et durant un long espace de temps, la prise d'échantillon peut exceptionnellement être confiée à une autre personne intelligente et en même temps aussi compétente que possible (par exemple, au pharmacien de la localité voisine), mais ce prévèlement doit toujours être effectué suivant les indications données par l'expert sur les lieux mêmes et seulement après que celui-ci s'est assuré que toute cause d'irrégularité dans l'opération paraît exclue. Les huissiers, les agents de police, les ouvriers, etc., si compétents qu'ils soient dans leur profession, ne doivent jamais être chargés du prélèvement d'échantillons d'eaux superficielles, parce qu'ils sont tout à fait impropres à se rendre exactement compte des conséquences de maintes manœuvres considérées par eux comme indifférentes ou de l'importance de certains phénomènes. Des échantillons d'eaux météoriques, ainsi que d'eaux souterraines ou d'eaux de source peuvent à l'occasion être prélevés, d'après l'instruction écrite des personnes compétentes, par toute personne d'ailleurs digne de confiance. Pour les eaux souterraines, cela n'est cependant possible que si, après un repos plus ou moins long, elles n'éprouvent aucun trouble. Mais si l'eau se trouble, la personne compétente devra prendre elle-même l'échantillon. Pour les eaux suparficielles, il ne faut pas manquer de s'assurer si au-dessus du point où a lieu la prise d'échantillon il n'est pas déversé des eaux d'égout d'une ville ou des eaux résiduaires industrielles. De pareilles eaux peuvent à l'occasion avoir aussi de l'influence si elles sont déversées au-dessous du point de prélèvement de l'échantillon, par exemple, dans le cours inférieur de ruisseaux, de fleuves et de torrents, dans des lacs et des étangs et partout où l'on se trouve en présence d'un contre-courant occasionné par un barrage, une écluse ou par la marée. Si des eaux résiduaires sont déversées dans le voisinage du lieu où doit être prélevé l'échantillon, il faut tenir compte de toutes les explications qui seront données ultérieurement à propos de la prise d'essai de ces eaux (voy. p. 28), autant qu'elles peuvent encore avoir quelque influence sur le lieu du prélèvement de l'échantillon et naturellement aussi autant que cela est nécessaire pour l'industrie dans laquelle l'eau à analyser doit trouver emploi. Cela est surtout important lorsque les eaux résiduaires sont écoulées dans le cours d'eau en question de temps en temps et irrégulièrement, ou lorsqu'elles ont un poids spécifique très différent de celui de l'eau superficielle primitive. En pareils cas, la composition de l'eau peut souvent offrir de très grandes variations dans le même point à de très courts intervalles ou dans plusieurs points voisins dans le même moment. Cette dernière circonstance peut cependant se

[1] L'eau superficielle qui a été fortement souillée d'eau résiduaire riche en substances organiques putrescibles est traitée et analysée d'après le procédé indiqué plus loin (p. 27) à propos des *eaux résiduaires*.

présenter ainsi sans qu'il s'agisse d'eau résiduaire. Ainsi, par exemple, la dureté de certaines eaux superficielles peut dans certaines conditions augmenter ou diminuer dans un espace de temps très court de 10° et plus.

Toutes les fois que l'on prend un échantillon sur un cours d'eau classé, il faut toujours et en toute circonstance déterminer le niveau de l'eau, ce qui, là où cela est possible, peut se faire de la manière la plus simple et la plus satisfaisante par lecture de l'étiage le plus proche. Il faut ensuite déterminer aussi les points de l'étiage qui correspondent aux basses eaux, aux eaux moyennes et aux hautes eaux ordinaires, renseignements que l'on peut obtenir dans la plupart des cas en s'adressant à l'administration des eaux. Lorsque, comme cela arrive fréquemment pour les ruisseaux et les autres petits cours d'eau, on ne peut pas avoir recours à ces moyens, il faut se procurer d'une autre manière les éléments nécessaires pour apprécier le niveau de l'eau. Dans nombre de cas, il faut aussi déterminer le débit par seconde au moment du prélèvement de l'échantillon.

Lors de la prise d'échantillon d'une eau souterraine, il faut procéder avec des précautions particulières, s'il s'agit d'une eau ferrugineuse, dont le fer, comme c'est le cas le plus fréquent, se précipite lorsque l'eau arrive au contact de l'air atmosphérique. L'expert doit alors s'assurer si l'échantillon prélevé par lui correspond réellement à la moyenne normale. Il a en outre à déterminer exactement aussi la hauteur du niveau de l'eau souterraine au moment de la prise d'échantillon, parce qu'il arrive fréquemment que la teneur en fer, quand le niveau de l'eau est bas, est très différente de celle qui existe lorsque ce niveau est élevé.

Une analyse de l'eau de pluie ne sera que rarement nécessaire dans les conditions normales, parce qu'après que les impuretés mélangées mécaniquement en ont été séparées par filtration elle est généralement très pure. Dans le voisinage de certaines fabriques de produits chimiques, l'eau de pluie peut cependant suivant les circonstances absorber de grandes quantités de substances étrangères, d'acides, par exemple. D'autres industries peuvent y introduire des substances qui se déposant sur les toits ou restant longtemps en suspension dans l'air, sont ensuite entraînées par l'eau. Lors de la prise des échantillons, cette circonstance ne doit pas être perdue de vue, d'autant plus que ces sortes de substances étrangères peuvent être transportées par l'air à de grandes distances. Suivant le résultat de l'examen de l'eau, on peut donc avoir aussi à s'occuper, lors de l'analyse de l'eau de pluie, des substances qui précédemment n'ont pas été mentionnées d'une façon spéciale.

Les quelques exemples qui viennent d'être donnés montrent suffisamment combien il est important que l'échantillon soit prélevé par une personne compétente. L'analyse d'un échantillon recueilli par des personnes non initiées à ce genre de travaux est fréquemment non seulement complètement sans valeur, mais peut même conduire à des conclusions tout à fait erronées, ayant pour de nombreuses industries de très fâcheuses conséquences au point de vue économique. Le prélèvement des échantillons

par des personnes compétentes a en outre fréquemment l'avantage de permettre de restreindre l'analyse quantitative à un petit nombre de substances, ce qui naturellement n'est pas possible, lorsque la personne compétente n'a pas pu examiner avec soin sur les lieux mêmes toutes les particularités concernant aussi bien l'eau elle-même que l'industrie à laquelle elle est destinée.

Comme vases collecteurs, on emploie des flacons de verre nettoyés avec soin, que l'on ferme avec des bouchons de verre ou, à défaut de ces derniers, avec des bouchons de liège bien lavés et enveloppés de papier parchemin. Les flacons sont d'abord lavés deux ou trois fois avec l'eau à analyser, après quoi ils sont remplis.

Examen physique. — Avant de commencer l'analyse chimique, on doit procéder à l'examen de la réaction, de l'odeur, du goût et de l'aspect (coloration, trouble), ce qui fournit à l'occasion des indications importantes pour la marche de l'analyse chimique. L'examen relatif à l'odeur est effectué, si c'est nécessaire, sur un échantillon chauffé à 50° environ et contenu dans un flacon à large col de 200 à 300 cm³ de capacité. Le flacon est rempli avec l'eau aux deux tiers environ. Pour effectuer l'examen concernant la saveur, si la provenance de l'eau semble le rendre convenable, il faut boire lentement (autant que possible par gorgées) un plein verre de l'eau. Il faut en même temps faire aussi attention à l'arrière-goût laissé par l'eau. Pour cet examen, l'eau doit avoir la température de l'appartement. L'examen relatif au défaut de limpidité doit être effectué d'une part sur l'eau immédiatement après la prise d'échantillon et d'autre part après un repos de plusieurs jours. La détermination du poids spécifique, qui peut être utile lorsqu'il s'agit d'une eau de boisson, est sans but si l'on se trouve dans des conditions normales.

Analyse chimique. — Toute eau, si limpide qu'elle paraisse, doit, avant le commencement de l'analyse chimique, être filtrée sur un filtre bien lavé, dit exempt de cendre [1]. S'il reste un résidu pondérable, on peut en déterminer la quantité et même, mais exceptionnellement, le soumettre ultérieurement à une analyse, ce qui toutefois ne sera pas nécessaire dans la plupart des cas. Le chimiste aura à décider dans chaque cas particulier s'il devra ou non procéder à une analyse de ce résidu.

Essai qualitatif. — *Acide sulfurique.* — On acidifie 20-50 cm³ de l'eau avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on chauffe et on ajoute du chlorure de baryum. Un trouble ou un précipité blanc insoluble dans les acides indique l'acide sulfurique.

Chlore. — Si, en ajoutant une solution limpide d'azotate d'argent à un échantillon de 25 cm³ acidifié par l'acide azotique pur, il se forme un précipité blanc, devenant rapidement violet, c'est l'indice de la présence de chlorures.

Acide azoteux. — 50-100 cm³ d'eau sont mélangés avec quelques gouttes

[1] Pour les différents essais qualitatifs et quantitatifs qui seront décrits ultérieurement, il ne faut également se servir que de pareils filtres.

d'acide sulfurique concentré pur et ensuite avec de l'empois d'amidon à l'iodure de zinc [1]. S'il se produit une coloration bleue, cela indique la présence d'acide azoteux. L'acide amidonaphtoldisulfonique, proposé par H. Erdmann [2], constitue un réactif très sensible de l'acide azoteux. On mélange 50 cm³ de l'eau à essayer avec une solution chlorhydrique d'acide sulfanilique (2 gr. de sulfanilate de soude cristallisé dans 1 litre) et au bout de 10 minutes (dans une solution très étendue la diazotation n'a pas lieu immédiatement) on ajoute environ 0 gr. 5 d'acide 1-amido-8-naphtol-4-6-disulfonique sous forme solide (à l'état de sel alcalin acide). En présence d'acide azoteux, il se produit une vive coloration rouge-bordeaux, qui atteint en une heure son maximum d'intensité.

Acide azotique. — 1. On mélange rapidement 20 cm³ d'eau avec 40 cm³ d'acide sulfurique concentré pur et on ajoute aussitôt goutte à goutte de la solution d'indigo très étendue ; si plus de quelques gouttes sont décolorées, c'est l'indice de la présence d'acide azotique. 2. Une autre méthode est basée sur la coloration brun foncé, que donne l'acide azotique avec le pyrogallol. On ajoute à l'eau une petite quantité de pyrogallol et sur les parois du verre à expériences on fait couler 10-12 gouttes d'acide sulfurique concentré. En présence d'acide azotique, la zone de contact se colore en brun, ou en jaune en présence de très faibles quantités. 3. La diphénylamine doit être regardée comme le réactif le plus sûr pour la recherche de l'acide azotique. Si, à un mélange de 1 cm³ d'acide sulfurique concentré pur avec plusieurs gouttes de l'eau à essayer on ajoute quelques cristaux de diphénylamine, les plus petites traces d'acide azotique sont décelées par la coloration bleue que prend le mélange.

Ammoniaque. — On emploie pour la recherche de l'ammoniaque dans l'eau le réactif de Nessler [3]. 100-150 cm³ d'eau sont mélangés avec 5 cm³ d'hydroxyde de sodium et 1 cm³ de solution de carbonate de sodium. Le liquide clair, séparé par décantation du précipité qui a pu se former, est versé dans un tube étroit en verre incolore et il est ensuite additionné de 1 cm³ de réactif de Nessler. Une coloration rouge jaune ou rouge ou même un précipité rouge permet de conclure à la présence de l'ammoniaque et avec cela le plus souvent à la présence de matières putrides.

Sels de calcium et de magnésium. — On mélange 50 cm³ d'eau avec de

[1] Pour préparer ce reactif, on ajoute à 100 cm³ d'eau 5 gr. d'amidon en poudre et 20 gr. de chlorure de zinc, puis on fait bouillir ce mélange, en remplaçant l'eau qui s'évapore, jusqu'à ce que le liquide soit devenu clair ; on ajoute ensuite 2 gr. d'iodure de zinc, on étend à 1 litre et on filtre. La solution doit être conservée dans l'obscurité.

[2] *Zeitschr. f. angew. Chemie*, 1900, Heft 2.

[3] Ce réactif se prépare de la manière suivante : On dissout 50 gr. d'iodure de potassium dans environ 50 cm³ d'eau bouillante et on ajoute une solution concentrée bouillante de chlorure mercurique, jusqu'à ce que le précipité rouge ainsi produit cesse de se redissoudre. Après filtration, on mélange le liquide avec une solution de 150 gr. d'hydroxyde de potassium dans 300 cm³ d'eau, on étend à 1 litre, on ajoute encore un peu de solution de mercure (environ 5 cm³), on laisse le précipité se déposer et on décante. La solution doit être conservée dans des vases bien bouchées.

l'acide chlorhydrique, puis avec de l'ammoniaque en excès et finalement avec une solution d'oxalate d'ammonium. Un précipité blanc, soluble dans l'acide chlorhydrique, insoluble dans l'acide acétique indique le calcium. Au liquide provenant de la filtration de l'oxalate de calcium on ajoute une solution de phosphate de sodium. Un précipité cristallin, ne se formant en général, en présence de petites quantités, qu'au bout d'un long temps ou après une vive agitation du liquide avec une baguette de verre, indique la présence de magnésium.

Fer. — La recherche du fer est effectuée de la façon que l'on connaît à l'aide du ferrocyanure de potassium. Si la teneur de l'eau est très faible, on chauffe à l'ébullition pendant 20 minutes une assez grande quantité de liquide (500 cm³), on filtre pour séparer le précipité qui a pris naissance, on le lave, on le dissout dans de l'acide chlorhydrique exempt de fer et l'on essaie avec le sulfocyanure ou le ferrocyanure de potassium. Si le précipité est peu abondant, il a coutume de se déposer sur les parois du vase, en y adhérant, où l'on a fait bouillir l'eau. En pareils cas, on le dissout dans ce dernier avec de l'acide chlorhydrique exempt de fer, après avoir décanté l'eau.

Avec des eaux à réaction acide, contenant parfois du sulfate ferreux, on chauffe d'abord avec de l'acide chlorhydrique, en ajoutant quelques petits cristaux de chlorate de potassium, de façon à transformer le sel ferreux en sel ferrique et on essaie ensuite pour fer de la façon qui vient d'être indiquée, après concentration de la liqueur, si c'est nécessaire.

Analyse quantitative. — *Résidu solide.* — Dans une capsule en porcelaine tarée, on évapore à siccité au bain-marie 100-500 cm³ d'eau [1], on dessèche à 120° jusqu'à poids constant [2] et on pèse.

Résidu de la calcination et perte par calcination. — Le résidu pesé est calciné légèrement (pas au-dessus du rouge), jusqu'à ce qu'il prenne une coloration blanche ou grise invariable. Après le refroidissement, on humecte avec de l'eau distillée saturée d'acide carbonique, on dessèche, on chauffe avec précaution sur une toute petite flamme et l'on pèse (résidu de la calcination). La différence de poids avec le résidu solide donne la *perte par calcination.* La détermination de la perte par calcination, qui du reste n'est pas du tout identique avec la substance organique, peut avoir de l'intérêt lorsqu'il s'agit de recherches comparées. L'observation des phénomènes qui se passent pendant la calcination est presque toujours d'une très grande importance. La coloration que prend le résidu durant cette opération, les vapeurs qui peuvent se dégager, le développement d'une odeur caractéristique, etc., peuvent fournir au chimiste des indications que quelquefois des réactions chimiques ne peuvent pas donner.

[1] Le poids spécifique de la plupart des eaux douces n'étant que de très peu supérieur à celui de l'eau pure, on pourra, pour plus de commodité, mesurer l'eau à soumettre à l'analyse, sans que les résultats de celle-ci en soient influencés dans leur exactitude.

[2] Lorsqu'il est nécessaire de chauffer à une plus haute température, celle-ci sera l'objet d'une mention spéciale.

C'est pour cela que la calcination du résidu solide devrait toujours être pratiquée par la personne qui finalement doit interpréter les résultats de l'analyse de l'eau, parce que du simple chiffre de la perte par calcination il est le plus souvent impossible de tirer une conclusion.

Chlore. — a) Dosage par la méthode pondérale. — De l'eau à essayer, qu'il est convenable de réduire à la moitié par évaporation, on mélange 100-200 cm³ avec de l'acide azotique et l'on précipite par l'azotate d'argent, en procédant d'après la méthode connue.

b) Dosage par la méthode volumétrique. — Le titrage est effectué avec une solution d'azotate d'argent normale décime, dont 1 cm³ correspond à 0 gr. 00355 de chlore (17 gr. d'azotate d'argent par litre), en se servant de chromate de potassium comme indicateur. A 10-100 cm³ d'eau, préalablement additionnés de 2 ou 3 gouttes de chromate de potassium, on ajoute, à l'aide d'une burette graduée en dixièmes de cm³, la solution normale décime d'argent, jusqu'à ce que le précipité qui se forme prenne une légère coloration rougeâtre.

Acide azoteux.—a) La méthode de H. Erdmann est une méthode colorimétrique comparative. Elle est appliquée de la façon indiquée plus haut (p. 6), à propos de l'essai qualitatif. Pour la détermination quantitative, on compare, au bout d'une heure, la coloration obtenue avec des liquides colorés contenant des quantités connues d'acide azoteux et que l'on a préparés en même temps, et cela en procédant d'après la méthode connue. On emploie pour cela une solution normale d'azotite à 1/1.000.000, une autre solution normale d'azotite à 1/100.000 et enfin une troisième solution à 1/10.000 [1]. Pour des dosages exacts, ces solutions doivent être fraîchement préparées par dilution avec de l'eau d'azotite de sodium normal, parce que dans des solutions d'azotite aussi diluées il se développe bientôt des microorganismes, sous l'influence desquels la teneur en acide azoteux est peu à peu réduite. Pour la même raison, si l'on conserve pendant longtemps une eau infectée, il se produit une diminution dans la teneur en acide azoteux. (La liqueur prend une belle coloration rouge bordeaux qui atteint son maximum d'intensité au bout d'une heure).

[On peut aussi employer le procédé colorimétrique suivant : Dans deux gobelets de verre, on évapore à sec au bain-marie 10 cm³ de l'eau à essayer et 10 cm³ d'une solution d'azotite de potassium contenant par litre une quantité de ce sel desséché à 110° correspondant à 50 mgr. Az^2O^3. On verse dans chaque vase, après refroidissement, 1 cm³ d'une solution de 8 parties d'acide phénique cristallisé dans 100 parties d'acide acétique cristallisable, que l'on mélange intimement avec le résidu de l'évaporation, puis on ajoute 5 cm³ d'eau distillée et 10 cm³ d'ammoniaque au tiers. On obtient ainsi deux solutions dont la teinte est proportionnelle à leur teneur en azotites. On connaît le titre de l'une ; pour connaître le titre de l'autre, il suffit donc de les comparer. On se sert pour cela

[1] On peut aussi pour la comparaison colorimétrique employer, au lieu de solutions, une échelle de couleur sur papier.

du colorimètre de DUBOSQ, en faisant deux lectures directes, et une troisième après interposition d'un verre bleu et prenant la moyenne des trois observations. Les quantités d'acide azoteux sont inversement proportionnelles à l'écart de lecture des divisions du colorimètre. Si le liquide témoin, correspondant à 50 mgr. Az^2O^3 par litre, a été observé, par exemple, à cinq divisions et si, l'égalité des teintes obtenue, l'index du colorimètre marque douze divisions pour l'eau essayée, celle-ci renferme : $\frac{5 \times 50}{12} = 20$ mgr. 83 Az^2O^3 par litre. — On peut employer la même méthode pour le dosage de l'*acide azotique* en se servant d'une solution de 12 gr. d'acide phénique cristallisé dans 114 gr. d'acide sulfurique et remplaçant la solution-type d'azotite de potassium par une solution d'azotate de richesse connue].

b) *La méthode* FELDHAUSEN-TIEMANN [1] est basée sur l'oxydation de l'acide azoteux à l'état d'acide azotique au moyen du permanganate. Pour l'appliquer, on fait usage des solutions suivantes : 1° solution centinormale de fer obtenue en dissolvant 3 gr. 92 de sulfate double de fer et d'ammoniaque pur et sec [$Fe(AzH^4)^2(SO^4)^2,6H^2O$] dans un litre d'eau distillée, bouillie et refroidie à l'abri de l'air ; 2° solution de permanganate de potassium renfermant 0 gr. 34 à 0 gr. 36 de ce sel dans 1 litre d'eau distillée. On dilue cette solution jusqu'à ce qu'elle corresponde exactement à la liqueur de fer, c'est-à-dire que le liquide obtenu en ajoutant 10 cm^3 de liqueur de permanganate à 10 cm^3 de liqueur de fer additionnés de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré ne soit plus que très faiblement coloré en rose. 1 cm^3 de permanganate correspond alors à 0 gr. 00019 d'anhydride azoteux Az^2O^3.

Pour éviter l'influence nuisible des matières organiques, FELDHAUSEN et KUBEL opèrent à une température comprise entre 15 et 22° et procèdent comme suit : on additionne 100 cm^3 d'un excès d'une solution centinormale de caméléon (5, 10 ou 20 cm^3 selon les circonstances) et de 5 cm^3 d'acide sulfurique étendu (1 : 3), on ajoute aussitôt au liquide coloré en rouge un excès d'une solution titrée de sulfate de fer et d'ammonium et l'on détermine, par le caméléon, l'excès de sel ferreux en solution ; on cesse l'addition du permanganate dès que la liqueur présente une teinte rose pâle, même passagère. Si l'on retranche le nombre des cm^3 ajoutés de la solution du sel ferreux de la totalité des cm^3 de caméléon employés, la différence exprimera la quantité de caméléon nécessaire pour l'oxydation de l'acide azoteux. On obtient le nombre de milligrammes d'acide azoteux contenus dans un litre d'eau en multipliant par 1,9 le nombre de centimètres cubes de permanganate employés pour l'oxydation de l'acide azoteux.

Acide azotique. — *a*) La meilleure méthode pour le dosage de l'acide azotique est celle de SCHULZE. Elle est basée sur la réduction de cet acide en bioxyde d'azote, par le protochlorure de fer en solution aqueuse et

[1] *Z. f. analyt. Chem.* VIII, 758 ; voir aussi TIEMANN-GAERTNER, *Handbuch der Untersuchung und Beurteilung der Wässer*, 1895, p. 204.

en présence d'acide chlorhydrique : $HAzO^3 + 3FeCl^2 + 3HCl = AzO + 3FeCl^3 + 2H^2O$. On se sert de l'appareil représenté par la figure 1. A est un petit ballon d'une contenance de 150 cm³ environ. Le tube *c b a* est légèrement étiré en pointe en *a* et se prolonge de 2 centimètres environ au-dessous du bouchon. Le tube *e f g* est au contraire coupé au ras de la surface inférieure du bouchon ; l'extrémité inférieure du tube *g h* est recouverte avec un bout de tube en caoutchouc. La cuvette B et le tube mesureur C, divisé en dixièmes de cm³ et aussi étroit que possible, sont remplis d'une dissolution bouillie de soude caustique à 10 p. 100.

On effectue le dosage de la manière suivante : 100 à 300 cm³ de l'eau à analyser sont évaporés à 50 cm³ dans une capsule et versés dans le ballon A. Dans le cas où, par suite de l'évaporation, des parties solides se seraient attachées aux parois de la capsule, il suffirait de les redissoudre avec de l'eau. On fait encore bouillir l'eau dans le ballon, les tubes étant ouverts, et vers la fin de l'opération on fait plonger l'extrémité du tube *e f g h* dans la lessive de soude, de telle sorte que la vapeur d'eau se dégage en partie au milieu du liquide alcalin. Après quelques minutes, on presse en *g* entre les doigts le tube de caoutchouc ; si l'air a été complètement expulsé par la vapeur d'eau, la lessive de soude s'élèvera rapidement dans le tube *h g*, et l'on sentira un léger choc contre le doigt. Dans ce cas, on serre en *g* le tube de caoutchouc, à l'aide d'une pince de Mohr, et on laisse s'échapper par *d* les vapeurs aqueuses. Le contenu du ballon étant réduit à 10 cm³ environ, on cesse de chauffer, on serre en *c* avec une pince, et à l'aide d'une fiole à jet, on remplit d'eau le tube *a c* ; la petite bulle qui reste souvent en *c* peut facilement être chassée par pression avec les doigts. On place maintenant le tube mesureur au-dessus de l'ouverture du tube de dégagement *e f g h*, de telle sorte que celui-ci y pénètre d'environ 2 à 3 centimètres. Lorsqu'après quelques minutes la tension de la vapeur d'eau dans le ballon A est devenue assez faible pour que les tubes de caoutchouc s'aplatissent en *c* et en *g* sous l'influence de la pression extérieure, on verse une solution presque saturée de protochlorure de fer dans un globelet de verre qui porte dans sa partie supérieure deux traits déterminant un volume de 20 cm³ ; on remplit un deuxième gobelet d'acide chlorhydrique concentré. On plonge ensuite l'extrémité du tube *c d* dans la solution de protochlorure de fer, et desserrant le caoutchouc en *c*, on en laisse écouler 15 à 20 cm³ dans le ballon. Puis on plonge *d* dans l'acide chlorhydrique et on fait monter de ce dernier dans le tube, en deux fois, une quantité suffisante pour chasser tout le protochlorure en A.

La petite bulle que l'on observe souvent en *b*, est constituée par du gaz chlorhydrique et disparaît presque complètement lorsque la pression augmente dans l'intérieur du ballon. On chauffe maintenant, d'abord très doucement à l'aide d'une lampe, jusqu'à ce que les caoutchoucs en *c* et en *g* commencent à se gonfler légèrement. On retire la pince en *g* et on la remplace par une simple pression avec les doigts, et dès que la pression augmente, on laisse dégager en C le bioxyde d'azote. On chauffe ensuite plus

fortement et l'on distille jusqu'à ce que le volume n'augmente plus en C, puis on retire le tube de dégagement. On introduit le mesureur dans une grande éprouvette en verre remplie d'eau froide, dans laquelle on le laisse complètement plongé pendant une demi-heure. Après ce laps de temps, on fait la lecture du volume gazeux, en observant les précautions ordinaires ; on note la température de l'eau de l'éprouvette et la hauteur barométrique. On réduit le volume gazeux à 0° et à la pression de 760 mm., d'après la formule :

$$V_1 = \frac{v \times (B - f) . 273}{760 . (273 + t)},$$

dans laquelle V_1 désigne le volume à 0° C. et 760 mm. de pression, v le volume trouvé, t la température de l'eau, f la tension de la vapeur d'eau

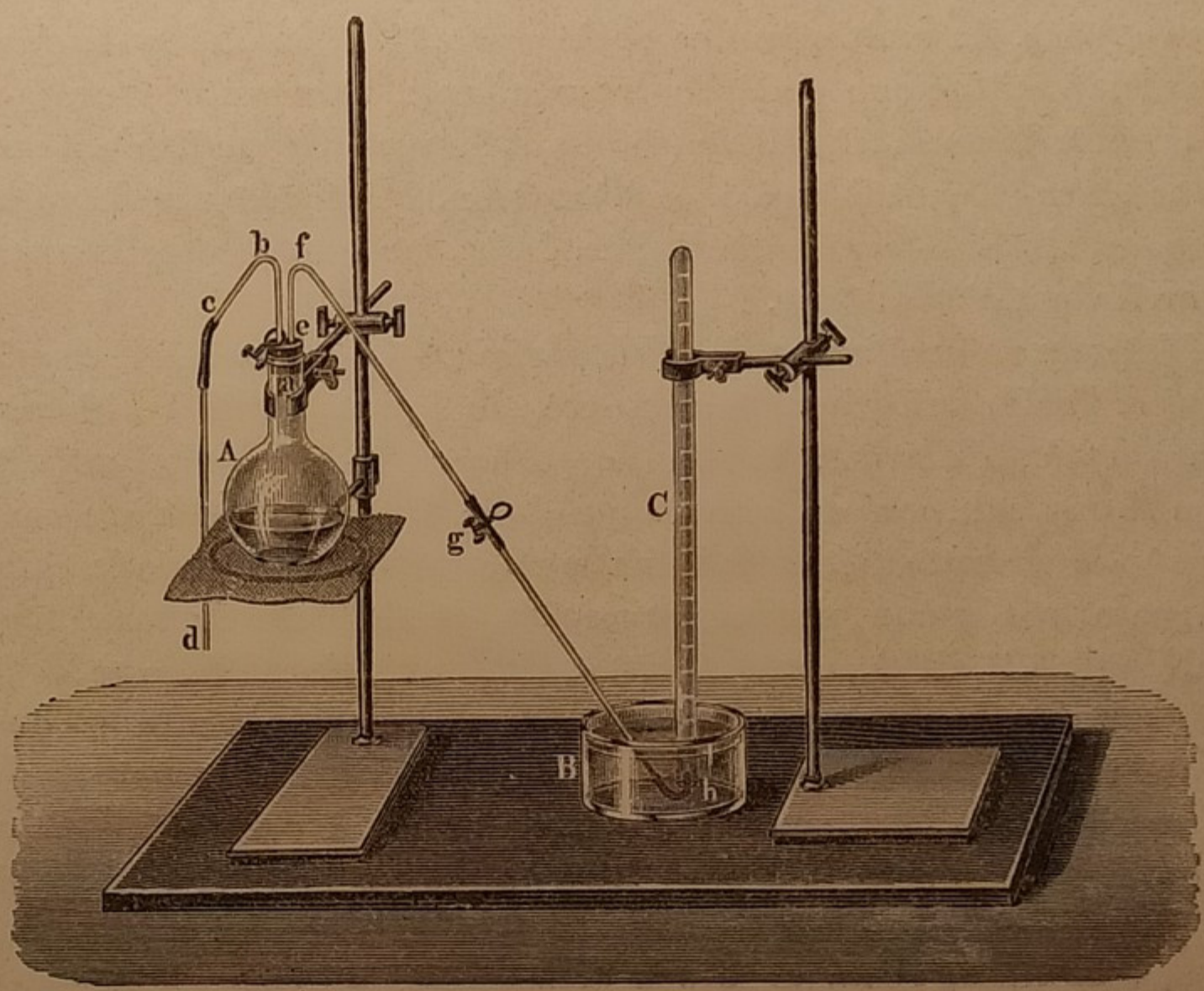

Fig. 1. — Appareil pour le dosage de l'acide azotique dans les eaux.

à cette température et B la hauteur barométrique observée. On obtiendra, exprimée en milligrammes, la proportion d'acide azotique (Az^2O^5) contenue dans l'eau essayée, en multipliant par 2,413 le nombre de centimètres cubes trouvés de bioxyde d'azote sec à 0° et à 760 mm.

Les résultats obtenus à l'aide de cette méthode ne sont pas influencés par les substances étrangères qui peuvent exister simultanément, qu'elles soient organiques ou minérales. Ils sont par suite très exacts lorsqu'on opère avec soin.

b) La méthode indiquée par Ulsch est également très pratique. Elle consiste à réduire l'acide azotique par l'hydrogène naissant et à doser

l'ammoniaque formée. On alcalinise 1 litre d'eau (ou davantage) par la potasse puis on concentre à 50 cm³ environ. La liqueur étant placée dans un ballon à distillation est acidulée par l'acide sulfurique puis réduite par du fer obtenu par réduction de l'oxyde dans un courant d'hydrogène. Lorsque la réaction est terminée, on dose l'ammoniaque formée, soit par la méthode indiquée plus loin, soit par distillation et condensation dans de l'acide sulfurique titré. Voir aussi p. 6.

Acide sulfurique. — a) Méthode pondérale. — On acidule faiblement 300 cm³ d'eau par l'acide chlorhydrique, on le porte à l'ébullition puis on ajoute en remuant une solution chaude et étendue de chlorure de baryum, jusqu'à ce que celui-ci soit en faible excès. On fait bouillir le précipité formé puis, lorsqu'il s'est déposé, on décante le liquide clair qui le surnage sur un filtre. Après l'avoir lavé plusieurs fois à l'eau faiblement acidulée, on le fait passer sur le filtre, on le lave à fond, on le sèche, calcine et pèse. En multipliant ce poids par 0,3433, on obtient la quantité d'anhydride sulfurique (SO^3) correspondante. Lorsque la proportion d'acide sulfurique est très faible (moins de 4 mgr. SO^3 par litre), il est bon de concentrer 800 cm³ d'eau à 300 cm³ environ, de séparer par filtration les carbonates alcalino-terreux précipités, de les laver et de procéder ensuite comme il vient d'être décrit.

b) Méthode volumétrique de Wildenstein. — Cette méthode consiste à précipiter l'acide sulfurique par un excès de liqueur titrée de chlorure de baryum et à déterminer l'excès de ce dernier colorimétriquement au moyen d'une solution de bichromate de potassium de teneur connue. Pour appliquer cette méthode, il faut avoir une solution titrée de chlorure de baryum, renfermant par litre 12,20 gr. de chlorure de baryum sec et cristallisé ($BaCl^2,2H^2O$) (1 cm³ de cette solution correspond à 0 gr. 004 SO^3) et une solution de chromate de potassium et d'ammonium, que l'on prépare de la manière suivante : on dissout 7 gr. 365 de bichromate de potassium recristallisé dans 100 cm³ d'eau, on ajoute à cette solution autant d'ammoniaque qu'il en faut pour faire passer au jaune la couleur rouge de la liqueur et l'on étend à 1 litre. Si l'on mélange des volumes égaux des deux solutions et qu'on sépare le précipité, la liqueur filtrée ne doit plus renfermer ni chrome ni baryum. Pour effectuer le dosage, on fait bouillir pendant une demi-heure au moins 300 à 500 cm³ d'eau dans un ballon d'une contenance d'un litre environ, en ayant soin de remplacer fréquemment l'eau évaporée par de l'eau distillée. On décompose ainsi les bicarbonates des métaux alcalino-terreux. Après refroidissement, on rétablit le volume primitif, et l'on filtre à travers un filtre sec. 100 cm³ de l'eau ainsi préparée sont portés à l'ébullition, dans un petit ballon jaugé de 150 cm³ et additionnés de 10 cm³ ou plus de la liqueur de chlorure de baryum. L'excès de chlorure de baryum est décomposé par la solution de chromate de potassium et d'ammonium, que l'on ajoute jusqu'à ce que la liqueur présente une coloration jaune ; après refroidissement, on remplit le ballon d'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Pour déterminer la quantité de la solution de chromate nécessaire à la production de la coloration

jaune, on filtre à travers un filtre sec et l'on introduit 100 cm³ de la liqueur filtrée dans une éprouvette étroite en verre incolore, dans laquelle le liquide doit former une couche de 15 à 20 centimètres de hauteur. On introduit ensuite dans une deuxième éprouvette semblable à la première 100 cm³ d'eau pure et l'on ajoute autant de solution de bichromate qu'il en faut pour que la coloration présente la même intensité dans les deux éprouvettes. Le nombre de centimètres cubes de la dissolution de chromate employé dans cet essai, multiplé par 3/2, est retranché du nombre des centimètres cubes de la dissolution de chromate ajoutée primitivement à l'eau. La différence entre le nombre restant des centimètres cubes de chromate et le nombre des centimètres cubes de la solution de baryum employée, multipliée par 40, exprime en milligrammes la proportion d'acide sulfurique renfermée dans un litre d'eau (en SO^3).

Ammoniaque. — *Méthode de Frankland et Armstrong.* — Ce mode de détermination de l'ammoniaque consiste à comparer l'intensité des colorations que prennent, l'eau à examiner d'une part, et des solutions étendues de chlorure d'ammonium dans l'eau distillée, d'autre part, lorsqu'on leur ajoute du réactif de Nessler (voir p. 6). La méthode n'est applicable que lorsque la quantité d'ammoniaque contenue dans 100 cm³ d'eau est comprise entre 0 gr. 00005 et 0 gr. 0001 Les combinaisons des métaux alcalino-terreux et du magnésium, qui précipitent également par l'iodure de potassium et de mercure, doivent être préalablement éliminées. En outre, il faut veiller à ce que les liquides à comparer aient exactement la même température, car une différence de quelques degrés occasionne une différence de coloration très sensible. Enfin, l'alcalinité des solutions doit être autant que possible identique.

Pour effectuer la détermination, on introduit 300 cm³ de l'eau à analyser avec 2 cm³ d'une solution d'hydroxyde de sodium et 1 cm³ d'une solution de carbonate de sodium dans une éprouvette étroite en verre, pouvant se fermer avec un bouchon à l'émeri. Le liquide est débarrassé par filtration du précipité qui s'est formé ; on en prend 100 cm³, que l'on mélange avec 1 cm³ de solution de Nessler dans une éprouvette en verre. Dans le cas où il se développerait une coloration rouge ou jaune-rougeâtre foncé, il faudrait étendre l'eau préparée comme il a été dit, jusqu'à ce que la coloration produite par le réactif de Nessler soit d'un jaune clair ou d'un jaune pas trop foncé. On mélange ensuite dans quatre éprouvettes de la même dimension 100 cm³ d'eau pure avec 0, 2, 0, 8 1, 4 et 2 cm³ d'une solution de chlorure d'ammonium, dont 1 cm³ correspond à 0 gr. 00005 d'ammoniaque[1], et 1 cm³ de la solution de Nessler. La coloration obtenue avec l'eau essayée est comparée au bout de quelques minutes avec celle des liquides différemment colorés ainsi obtenus, en plaçant les éprouvettes l'une à côté de l'autre et regardant de haut en bas. Si l'on ne parvient pas, du premier coup, à prendre la quantité de solution de chlorure d'ammo-

[1] Cette dissolution contient par litre 3 gr. 147 de chlorure d'ammonium séché à 100° ; 1 cm³ = 0 gr. 001 AzH^3. On mesure 50 cm³ de cette première solution que l'on étend à 1 litre.

nium exactement nécessaire, on y arrivera facilement après quelques essais, parce que les limites extrêmes entre lesquelles la proportion de l'ammoniaque peut varier dans l'eau ont été déterminées par ce procédé.

On peut effectuer plus simplement la comparaison en se servant de deux éprouvettes de HEHNER. Ce sont des éprouvettes en verre de 3 cm. de diamètre intérieur et 20 cm. de hauteur, qui sont divisées en centimètres cubes et renferment 105 cm³.

Chaque éprouvette est placée sur un support à pied et possède un robinet aussi rapproché que possible du fond. Dans une de ces éprouvettes, on introduit 100 cm³ d'eau traitée comme ci-dessus (ou un volume plus faible amené à 100 cm³ avec de l'eau distillée), puis on ajoute 1 cm³ de solution de NESSLER. Dans l'autre éprouvette, on introduit 2 cm³ de la solution de chlorure d'ammonium, on amène à 100 cm³ avec de l'eau distillée puis on ajoute également 1 cm³ de solution de NESSLER. Le contenu des éprouvettes ayant été bien mélangé, on compare leur nuance en les plaçant au dessus d'un papier blanc. En faisant écouler une partie du liquide le plus coloré, on arrive rapidement à l'égalité de teintes. On calcule la proportion d'ammoniaque en lisant le niveau du liquide restant dans l'éprouvette partiellement vidée.

Fer, calcium, magnésium. — Pour doser ces éléments, on commence par séparer la silice contenue dans 500 à 1000 cm³ d'eau. On peut utiliser pour cela le résidu solide ou calciné obtenu comme il a été indiqué p. 7. Le résidu est humecté avec précaution d'acide chlorhydrique, évaporé à sec au bain-marie, puis chauffé à l'étuve à 105°. Lorsqu'il ne se dégage plus de vapeurs acides, on reprend la masse par l'acide chlorhydrique étendu et, après quelques instants de contact, on sépare par filtration la silice insolubilisée. La liqueur filtrée étant portée à l'ébullition, on précipite le fer et l'alumine par l'ammoniaque, on filtre et lave complètement,

Fer. — a) *Volumétriquement.* — Le précipité ainsi obtenu est dissous dans l'acide sulfurique moyennement concentré. La solution diluée est réduite par le zinc pur, puis le sulfate ferreux est titré par une solution centinormale de permanganate.

b) *Colorimétriquement.* — La méthode colorimétrique est à préférer lorsque l'essai qualitatif a montré que la quantité de fer est relativement faible et qu'on tient quand même à la doser. Les sels de fer contenus dans 200 à 500 cm³ d'eau sont oxydés par ébullition avec quelques grains de chromate de potassium. On ramène l'eau au volume primitif, puis on compare la coloration provoquée par l'addition de ferrocyanure ou de sulfocyanure de potassium à un volume connu d'eau à celle que prend dans les mêmes conditions une égale quantité d'une solution d'un sel ferrique de richesse connue. On peut se servir avantageusement pour cet examen des éprouvettes de HEHNER (voir plus haut) [1].

(1) On trouvera la description exacte de la méthode dans l'ouvrage de TIEMANN et GAERTNER, *Handbuch der Untersuchung und Beurteilung der Wässer*, 4e édit. p. 80. Brunswick 1895.

Calcium. — a) *Pondéralement.* — La liqueur filtrée séparée du fer et de l'alumine est précipitée à l'ébullition par de l'oxalate d'ammonium chaud ; le précipité soigneusement lavé est transformé par calcination en carbonate de calcium ou en chaux anhydre. On peut encore l'évaporer avec quelques gouttes d'acide sulfurique et peser le sulfate de calcium formé.

b) *Volumétriquement.* — On peut opérer plus rapidement en suivant la méthode de Kubel. L'eau est additionnée d'un excès d'une liqueur titrée d'acide oxalique, puis d'un faible excès d'ammoniaque. On titre ensuite par le permanganate l'excès d'acide oxalique. Le dosage se pratique comme suit : dans un ballon de 300 cm³, on introduit 100 cm³ d'eau et 25 cm³ (ou plus) d'acide oxalique décinormal. On ajoute quelques gouttes d'ammoniaque, jusqu'à réaction faiblement alcaline, puis on porte à l'ébullition. Après refroidissement, on remplit jusqu'au trait avec de l'eau distillée, on filtre la liqueur sur du papier sec, on en introduit 200 cm³ dans un ballon à large col, on les acidule par l'acide sulfurique, et, après les avoir portés à 60°, on les titre par le permanganate centinormal. On calcule successivement la quantité d'acide oxalique libre, celle qui a été fixée par la chaux et par suite la quantité de chaux.

Magnésium. — La liqueur séparée de l'oxalate de calcium est précipitée par le phosphate de sodium. La précipitation est lente et n'est complète qu'après 12 heures de repos. Mais on peut l'effectuer en 5 ou 10 minutes en agitant ou remuant constamment la liqueur. Le précipité est pesé sous forme de pyrophosphate de magnésium $Mg^2P^2O^7$.

Détermination de la dureté (sels de calcium et de magnésium). — Il n'est généralement pas nécessaire de doser séparément le calcium et le magnésium dans les eaux qui ne renferment pas de quantités notables de ce dernier corps. On se contente le plus souvent, dans ce cas, de déterminer la dureté de l'eau à l'aide d'une des méthodes que nous allons décrire.

On distingue la dureté totale (dureté de l'eau non bouillie), la dureté permanente (dureté de l'eau bouillie et ramenée au volume primitif par addition d'eau), et la dureté temporaire ; cette dernière est la différence entre les deux premières. La dureté totale correspond principalement aux sels de calcium et de magnésium existant dans l'eau ; la dureté permanente correspond aux sulfates de ces bases qui restent dissous dans l'eau même après ébullition ; enfin, la dureté temporaire indique la quantité de calcium et de magnésium présente sous forme de carbonates.

Les méthodes de détermination de la dureté reposent sur l'action d'une solution titrée de savon sur les sels alcalino-terreux ; ces sels sont séparés sous forme de sels d'acides gras insolubles. La fin de la réaction est indiquée par l'apparition d'une mousse persistante. La valeur de la solution de savon est établie à l'aide d'une solution de chlorure de baryum dont la teneur est connue.

Clark a proposé d'exprimer la dureté d'une eau en degrés. En Allegne, on a convenu que le degré de dureté représente les milligrammes d'oxyde calcique (CaO) contenus dans 100 cm³ d'eau. En France, un degré de dureté correspond à 1 milligr. de carbonate de calcium ($CaCO^3$=0,56

CaO) et en Angleterre à 1 3/7 milligr. de carbonate de calcium (= 0,8 CaO). Les degrés allemands, français et anglais sont donc entre eux comme les nombre 10 : 5,6 : 8, c'est-à-dire qu'un degré de dureté correspond :

En Allemagne	à 10	mgr. CaO	par litre
En France	à 8	—	—
En Angleterre	à 5,6	—	—

(ou à une quantité équivalente de sels de magnésium).

Méthode de Clark (modifiée par Faisst et Knauss)[1]. — Pour appliquer cette méthode, on se sert d'une solution de savon de concentration telle que 45 cm³. correspondent à 12 mgr. CaO dans 100 cm³. d'eau, c'est-à-dire à 12 degrés de dureté allemands.

La préparation de la solution de savon s'effectue comme suit : on ramollit en chauffant au bain-marie 150 parties d'emplâtre de plomb [obtenu en soumettant à une ébullition prolongée 9 parties d'huile d'olive, 5 parties de litharge et de l'eau ; la glycérine est éliminée en pétrissant la masse avec de l'eau]. On triture l'emplâtre avec 40 parties de carbonate de potassium pur, jusqu'à ce que l'on obtienne une masse homogène, que l'on épuise avec de l'alcool fort ; la solution est filtrée et l'alcool séparé par distillation. Le savon résiduel étant séché au bain-marie, on en dissout 20 parties dans 1.000 parties d'alcool faible marquant 56° (densité 0,9213). On introduit ensuite 100 cm³ d'une solution de chlorure de baryum (renfermant 0 gr. 523 de sel cristallisé et sec $BaCl^2$, $2H^2O$ par litre)[2] dans une éprouvette de 200 cm³ munie d'un bouchon de verre, puis on verse, à l'aide d'une burette, de la solution alcoolique de savon jusqu'à ce que l'on obtienne, après une agitation énergique, une mousse blanche, épaisse, se maintenant au moins 5 minutes. On a employé à ce moment un faible excès de savon. Il faut moins de 45 cm³ de savon pour obtenir ce résultat et il faudra par conséquent étendre la solution de savon avec de l'alcool à 56°, de telle sorte que 45 cm³ suffisent exactement pour produire une mousse persistante dans 100 cm³ de la solution barytique.

a) Détermination de la dureté totale. — Il est bon de faire un essai préliminaire consistant à mélanger dans un petit tube à essais 20 cm³ de l'eau à analyser avec environ 6 cm³ de la dissolution savonneuse et à agiter énergiquement. Selon que l'on observe une opalescence, un trouble, un précipité ou une légère pellicule savonneuse (due à la présence de sels magnésiens) à la surface du liquide, on emploie pour l'essai proprement dit 100 cm³ d'eau non étendue ou bien des mélanges de 50, 20 ou 10 cm³ de l'eau à analyser avec 50, 80 ou 90 cm³ d'eau distillée. Les eaux de fontaine exigent presque toujours une dilution, car leur dureté est généralement supérieure à 12° allemands. On effectue l'essai dans l'éprouvette décrite précédemment. On verse d'abord la liqueur savonneuse par portions assez grandes, ensuite goute à goutte ; on agite fortement après chaque addi-

[1] [Méthode inexacte en présence de grandes quantités de sels de magnésium].

[2] 100 cm³ de cette solution contiennent une quantité de chlorure de baryum correspondant à 0 gr. 012 de CaO et par suite à 12 degrés allemands.

tion, aussi régulièrement que possible et, de préférence, de bas en haut. On examine si la mousse persiste pendant 5 minutes à la surface liquide. On ne doit pas employer plus de 45 cm³ de dissolution savonneuse.

Etant donné le nombre de centimètres cubes de solution employés, on détermine le degré de dureté correspondant à l'aide du tableau suivant. Si l'eau a été préalablement diluée, il faut multiplier le chiffre du tableau par le coefficient correspondant.

Table de Faisst et Knauss indiquant les différents degrés de dureté qui correspondent aux quantités de solution savonneuse employées.

Quantité de solution de savon employée.	Degrés de dureté.
3,4 cm³	0,5
5,4 —	1,0
7,4 —	1,5
9,4 —	2,0

Une différence de 1 cm³ de liqueur savonneuse correspond jusqu'ici à 0°,25 de dureté.

11,3 cm³	2,5
13,2 —	3,0
15,1 —	3,5
17,0 —	4,0
18,9 —	4,5
20,8 —	5,0

Une différence de 1 cm³ de liqueur savonneuse correspond jusqu'ici à 0°,26 de dureté.

22,6 cm³	5,5
24,4 —	6,0
26,2 —	6,5
28,0 —	7,0
29,8 —	7,5
31,6 —	8,0

Une différence de 1 cm³ de liqueur savonneuse correspond jusqu'ici à 0°,277 de dureté.

33,3 cm³	8,5
35,0 —	9,0
36,7 —	9,5
38,4 —	10,0
40,1 —	10,5
41,8 —	11,0

Une différence de 1 cm³ de liqueur savonneuse correspond jusqu'ici à 0°,294 de dureté.

43,4 cm³	11,5
45,0 —	12,0

Une différence de 1 cm³ de liqueur savonneuse correspond jusqu'ici à 0°,31 de dureté.

La table montre que les degrés de dureté ne sont pas exactement proportionnels à la quantité de dissolution savonneuse employée; ainsi, par exemple, 22 cm³ 5 de dissolution savonneuse ne correspondent pas à une dureté de 6 degrés.

L'emploi de cette table ne présente aucune difficulté. Si le nombre de centimètres cubes de solution de savon absorbés par une eau non diluée ne se trouve pas dans la table, on choisit le nombre immédiatement inférieur qui s'y trouve, on note le degré de dureté correspondant, on multiplie la différence entre le nombre trouvé et le nombre de la table par la fraction de degré de dureté correspondant à 1 cm³ de solution de savon indiquée immédiatement au-dessous, puis on ajoute le produit obtenu au degré de dureté déjà noté. C'est ainsi que le degré de dureté d'une eau ayant nécessité 38 cm³ de solution de savon est égal, d'après la table, à $9,5 + (38 - 36,7) + 0,294 = 9,5 + 0,38 = 9,88$.

b) *Détermination de la dureté permanente.* — Pour séparer les métaux alcalino-terreux dissous dans l'eau sous forme de bicarbonates, on procède comme il a été décrit page 12 au sujet du dosage volumétrique de l'acide sulfurique. On fait bouillir vivement, pendant une demi-heure au moins, 300 à 500 cm³ d'eau dans un grand ballon en remplaçant de temps à autre l'eau évaporée par de l'eau distillée. On ramène au volume primitif et on filtre dans un vase sec, après que la majeure partie du précipité s'est déposée. On détermine la dureté de l'eau ainsi traitée comme il est décrit en *a*, en opérant sur 100, 50 ou 20 cm³ suivant le cas.

Méthode de Hehner. — Hehner rejette absolument l'emploi de la dissolution de savon et se sert d'une solution titrée d'acide, surtout pour l'essai des eaux riches en magnésie. Sa méthode exige les solutions suivantes: 1° solution acide obtenue en diluant à 1 litre 20 cm³ d'acide sulfurique normal (49 gr. H^2SO^4 par litre); 2° solution de carbonate de sodium renfermant 1 gr. 06 de sel pur, fraîchement calciné, dans un litre. 1 cm³ d'acide neutralise 0 gr. 001 de $CaCO^3$ tandis qu'un centimètre cube de carbonate de sodium précipite la même quantité de carbonate de calcium ou une quantité équivalente de carbonate de magnésium. Les deux solutions doivent se correspondre volume à volume.

Pour déterminer la dureté temporaire, on ajoute du méthylorange ou de la phenacétoline à 100 cm³ d'eau que l'on porte à l'ébullition puis on la titre avec la liqueur acide. Chaque cm³ de liqueur employé correspond à 1° de dureté temporaire. On ajoute un excès de liqueur titrée de carbonate de sodium à un nouvel essai de 100 cm³, puis on évapore le liquide à sec dans une capsule de platine. Le résidu est repris par une petite quantité d'eau distillée, fraîchement bouillie, recueillie sur un petit filtre, lavé à trois ou quatre reprises avec un peu d'eau, puis la solution claire est titrée à chaud par l'acide. La dureté permanente est indiquée par la différence existant entre les nombres de cm³ de carbonate de sodium et d'acide employés.

Détermination de la dureté d'après Boutron et Boudet. — Cette méthode, désignée sous le nom d'*hydrotimétrie*, est basée sur le même principe de celle de Clark, et les degrés de dureté portent le nom de *degrés hydrotimétriques*. La méthode hydrométrique, scientifiquement sans valeur et aujourd'hui à peu près abandonnée, n'a d'intérêt que pour l'industriel qui a besoin de constater par un moyen rapide les variations de la quantité de chaux dans une eau. La méthode peut être appliquée de la manière suivante :

On commence par préparer une solution titrée de savon dite *liqueur hydrotimétrique*. Dans ce but, on dissout à l'ébullition 100 gr. de savon de Marseille amygdalin bien sec dans 1.600 gr. d'alcool à 90 degrés; on filtre, afin de séparer les matières insolubles, et l'on ajoute au liquide filtré 100 cm³ d'eau distillée. On détermine le titre de la liqueur ainsi préparée à l'aide d'une *solution normale de chlorure de calcium*, que l'on prépare en dissolvant dans 1.000 cm³ d'eau distillée 0 gr. 25 de chlorure de calcium. On admet que cette solution normale correspond à 22 degrés hydrotimétriques, de sorte que 1 degré équivaut à 11 mgr. 4 de chlorure de calcium dans 1 litre d'eau (ou 10 mgr. 3 de carbonate de calcium). La détermination du titre de la liqueur hydrotimétrique est maintenant effectuée de la manière suivante :

On mesure dans un flacon 40 cm³ de solution normale de chlorure de calcium et on y laisse couler goutte à goutte la liqueur hydrotimétrique contenue dans une burette de Mohr, en ayant soin d'agiter de temps en temps le flacon ; lorsque, après avoir été agité, le liquide reste couvert d'une mousse persistante, on cesse l'addition de la liqueur savonneuse et on note le nombre de centimètres cubes employés pour obtenir ce résultat, puis on recommence l'opération, mais seulement avec 20 cm³ de solution de chlorure de calcium. On a, par exemple, obtenu les résultats suivants :

40 cm³ de chlorure de calcium ont exigé 21 cm³ 4 de liqueur savonneuse,
20 — — 12 — —

La différence 9 cm³ 4 représente donc la quantité de liqueur savonneuse employée pour 20 cm³ de chlorure de calcium, soit 18 cm³ 8 pour 40 cm³. Ces 18 cm³ 8 correspondent, par conséquent, à 22 degrés hydrotimétriques ou $1\ \text{cm}^3 = \frac{22}{18{,}8} = 1^\circ,17$ hydrotimétrique. (Comme l'exactitude du calcul dépend de celle du titre de la solution de $CaCl^2$, il est bon de fixer exactement ce titre en dosant le calcium par précipitation à l'aide de l'oxalate d'ammonium.)

Dans l'industrie, on emploie aussi depuis quelque temps, à la place de la liqueur précédente, des solutions oléïques qui se conservent mieux et offrent la composition suivante :

	I.	II.
Acide oléïque.	300	180
Soude normale	300	
Ammoniaque.		100
Eau distillée	400	600
Alcool à 90°	1.100	700

P. Guichard, Courtonne et d'Huart ont indiqué des liqueurs huileuses ; celle de Guichard est préparée comme il suit : on prend

Huile d'amandes douces.	10 gr.
Lessive de soude	quantité suffisante,

on chauffe à l'étuve, afin d'effectuer la saponification et, après avoir laissé refroidir, on jette l'excès de lessive et on dissout dans 360 cm³ d'eau alcoolisée.

Pour déterminer le titre hydrotimétrique de l'eau à essayer à l'aide de la liqueur de Boutron et Boudet, on mesure 10 ou 20 cm³ de cette eau et on ajoute 30 ou 20 cm³ d'eau distillée bien pure, de façon à avoir comme précédemment un volume de 40 cm³ ; on opère ensuite comme pour la fixation du titre de la liqueur savonneuse et l'on multiplie par 4 ou par 2, suivant le volume d'eau puis pour l'essai, les centimètres cubes de liqueur hydrotimétrique employés pour obtenir la mousse persistante. — On a pris pour l'essai, par exemple, 20 cm³ d'eau, dont le volume a été porté à 40 cm³ avec de l'eau distillée, et l'on a employé pour obtenir la mousse persistante 8 cm³ 4 de solution de savon ; le titre hydrotimétrique de l'eau essayée est, par conséquent, égal à $8,4 \times 2 \times$ ~~19~~ 1.17 $= 19^{\circ},6$, qui représentent la *dureté totale*.

Pour déterminer la *dureté persistante* de l'eau, c'est-à-dire son degré hydrotimétrique après ébullition, on en verse 100 cm³ dans un ballon et on les fait bouillir pendant une demi-heure. Quand le liquide est refroidi, on complète son volume à 100 cm³ avec de l'eau distillée, on agite bien, on filtre, et du liquide filtré on mesure 40 cm³ que l'on traite, comme précédemment par la solution de savon. Le degré hydrotimétrique maintenant obtenu représente la dureté persistante. On a employé, par exemple, 6 cm³ 4 de solution de savon ; la dureté persistante de cette eau est donc égale à $6,4 \times 1,17 = 7^{\circ},4$ hydrotimétriques, et sa dureté temporaire est représentée par la différence entre sa dureté totale et sa dureté persistante, c'est-à-dire, dans l'exemple que nous avons choisi, par $19,6 - 7,4 = 12^{\circ},2$ hydrotimétriques.

Les degrés hydrotimétriques correspondant à la dureté temporaire représentent non seulement le carbonate de calcium que l'ébullition a fait perdre à l'eau, mais encore l'acide carbonique que celle-ci tenait en dissolution et qui a été expulsée par l'ébullition.

Si l'on veut connaître la quantité de carbonate de calcium que l'eau tenait en dissolution, il faut retrancher de la dureté totale la dureté persistante diminuée de 3 degrés, qui représentent la quantité de carbonate de calcium restée en dissolution dans l'eau après l'ébullition [1], par conséquent, dans notre exemple, le carbonate de calcium qui existait dans l'eau à l'état naturel, en laissant de côté l'acide carbonique, serait égal à

[1] [Lorsqu'il se forme des grumeaux à la surface du liquide à mesure que l'on ajoute la solution de savon, ce qui arrive avec les eaux très calcaires, on recommence l'essai en prenant une quantité d'eau plus petite].

19,6 — (7,4 — 3) = 15°, 2 hydrotimétriques = 10 mgr. 3 × 15,2 = 156 mgr. 5 de carbonate de calcium [1].

A. Lévy [2] a attiré l'attention il y a quelque temps sur les différentes causes d'erreur de la méthode hydrotimétrique et a indiqué en même temps le moyen pour les éviter : 1° l'eau distillée n'ayant jamais un titre nul, il faut faire les corrections nécessaires ; 2° les résultats varient suivant la plus ou moins grande rapidité avec laquelle on verse la liqueur hydrotimétrique : de plus de 2 degrés quand on opère sur 40 cm³ d'eau et de plus de 16 degrés quand on n'opère que sur 5 cm³. Pour éviter cet inconvénient, il faut verser la liqueur par dix gouttes au début, par cinq quand la saturation est presque obtenue et enfin par deux gouttes au moment où l'opération va être terminée ; 3° pour faire disparaître la *fausse mousse* qui se produit quelquefois, on verse dans le liquide une ou deux gouttes d'ammoniaque étendue de son volume d'eau ; dans tous les cas, il convient d'attendre quelques minutes, en imprimant au liquide un léger mouvement de rotation autour de l'axe du flacon ; 4° il est absolument indispensable de vérifier fréquemment et avec le plus grand soin le titre des liqueurs et de les préparer soi-même].

Oxydabilité. — La quantité de permanganate nécessaire pour oxyder les matières organiques contenues dans les eaux fournit certaines indications qui sont parfois très utiles pour reconnaître si une eau a été plus ou moins souillée par des détritus quelconques de matières organiques. Mais ce procédé ne saurait jamais permettre de déterminer, même approximativement la quantité de substances organiques contenues dans l'eau. Cependant, lorsque les impuretés sont d'une nature déterminée, il existe un certain rapport entre l'oxydabilité d'une eau et sa teneur en matières organiques. Parmi les différentes méthodes qui ont été proposées pour déterminer l'oxydabilité, celle de Kubel est la plus répandue et aussi, dans la plupart des cas, la plus recommandable. On procède de la manière suivante : dans un ballon d'une contenance de 300 cm³, on mélange 100 cm³ de l'eau à analyser avec 5 cm³ d'acide sulfurique étendu (1 : 3) et une quantité de solution centinormale de caméléon, telle que le liquide reste coloré en rouge, même après avoir été porté à l'ébullition ; on prolonge l'ébullition pendant 5 minutes environ, on ajoute 10 cm³ d'une solution centinormale d'acide oxalique et l'on décompose l'acide oxalique en excès à l'aide de la solution de permanganate. On retranche de la totalité des centimètres cubes de la solution de caméléon employés ceux qui ont été employés pour oxyder les 10 cm³ d'acide oxalique. La différence représente le permanganate qui a été nécessaire pour l'oxydation des matières organiques (1 cm. de liqueur de permanganate = 0 gr. 000316 de $KMnO^4$).

[1] [Ce chiffre, qui correspond à 30 mgr. 9 de carbonate de calcium, a été indiqué par Boutron et Boudet ; mais il résulte des expériences effectuées par A. Lévy que la quantité de carbonate calcaire qui reste en dissolution peut varier de 21 mgr. 7 à 32 mgr. 5. suivant Fresenius, l'eau bouillie peut même retenir en dissolution jusqu'à 113 mgr; de carbonate de calcium].

[2] *Annuaire de l'Observatoire de Montsouris, 1892.*

Si l'eau contient une notable proportion d'acide azoteux, on doit le doser suivant les méthodes décrites p. 8 et 9. Le volume de permanganate absorbé par l'acide azoteux doit être retranché du chiffre qui vient d'être trouvé pour le total des matières organiques et de l'acide azoteux.

La solution centinormale d'acide oxalique contient 0 gr. 63 de cet acide pur par litre. La solution de permanganate correspondant à celle d'acide oxalique s'obtient en dissolvant 0 gr. 32 de permanganate de potassium dans un litre d'eau. On dilue cette liqueur jusqu'à ce que 20 cm³ colorent en rose faible 20 cm³ de solution oxalique.

Le résultat analytique est exprimé en indiquant la quantité de permanganate de potassium nécessaire pour oxyder un litre d'eau.

Examen microscopique et biologique. — L'examen microscopique et biologique est très important et souvent indispensable pour les eaux potables, tandis qu'il est dans certains cas inutile lorsque l'eau est destinée à des usages industriels. On a souvent recommandé d'examiner au microscope le résidu que laisse l'évaporation d'une goutte d'eau en vue de reconnaître les sels qu'elle contient. Cette façon de faire est sans aucune valeur, car on parvient plus sûrement, et souvent même plus rapidement, au même résultat par l'analyse qualitative. En outre, il n'est nullement établi que les sels laissés par l'évaporation d'une goutte soient réellement contenus dans l'eau sous cette même forme.

L'eau destinée à certaines industries (brasserie, distillerie, boulangerie, laiterie, etc.) doit répondre aux mêmes exigences que l'eau destinée à la boisson, notamment en ce qui concerne l'absence totale d'infiltrations d'eaux contenant des matières organiques en décomposition (eaux d'égout, fosses d'aisances, purin). Dans ces cas, le chimiste qui n'est pas familiarisé avec les recherches microscopiques et biologiques et, surtout, avec l'appréciation de leurs résultats, doit effectuer les recherches les plus soigneuses, en ayant recours, le cas échéant, aux ouvrages spéciaux [1]. Dans d'autres cas, il est à recommander de recourir à la collaboration d'un biologiste.

Dans quelques cas, on peut aussi obtenir des indications détaillées sur la valeur d'une eau pour certaines applications en examinant au microscope le *plankton* [2] recueilli en filtrant l'eau à travers un filtre spécial, suivant la méthode proposée par Kolkwitz [3]. Ce procédé peut être précieux, en particulier pour contrôler le mode d'action des installations de filtration des eaux potables. Il s'agit presque toujours de rechercher dans les eaux la présence d'infiltrations d'eaux ménagères ou de résidus industriels. Dans ce cas l'examen microscopique et biologique doit s'effectuer comme s'il s'agissait d'une eau résiduaire. Par suite nous renverrons le lecteur aux indications données plus loin sur ce sujet (page 36).

[1] Voy. Ohlmuller, *Guide pratique pour l'analyse de l'eau, analyse chimique, micrographique et bactériologique*, édit. française par L. Gautier.

[2] [*Plankton* ou *plancton*. Ensemble des animalcules microscopiques, ou tout au moins minuscules, qui vivent en suspension dans les eaux douces ou salées.]

[3] Pour plus de détails, voir *Mitteilungen der Königl. Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwässerbeseitigung*, n° 2, p. 23, Berlin, 1903.

Conclusions à tirer des résultats analytiques. — En se basant sur l'expérience acquise, on avait établi autrefois des valeurs limites qu'une eau ne devait pas dépasser pour être potable. Ces valeurs étaient naturellement valables pour un grand nombre d'applications techniques de la même eau. Mais, au fur et à mesure des progrès de la bactériologie, l'opinion se déplaça et on arriva à conclure que la pureté d'une eau devait être appréciée en se basant surtout sur les essais bactériologiques, l'examen chimique ne possédant qu'une importance secondaire et les limites fixées autrefois étant sans aucune signification.

Il y a une dizaine d'années, G. Flugge émit l'opinion que ni l'analyse chimique, ni l'examen bactériologique ne sont décisifs pour l'appréciation d'une eau potable et qu'il est indispensable de visiter les lieux où s'effectue la captation d'eau. Cette affirmation a été élevée à la hauteur d'un dogme par presque tous les hygiénistes. Bien qu'elle soit manifestement exagérée, elle a eu d'heureuses conséquences, car elle a contribué à attribuer à l'examen des circonstances locales l'importance qu'il mérite. Cet examen doit former la base de toute appréciation sur la valeur d'une eau, mais le jugement définitif ne peut être porté qu'en tenant compte des résultats de l'analyse chimique, appuyée, s'il est nécessaire, d'un examen microscopique ou biologique. Au point de vue chimique, les valeurs limites dont nous avons parlé plus haut ne sont pas sans importance, si l'on ne se borne pas à les appliquer sans discernement à l'appréciation de l'eau. Toute augmentation un peu considérable d'une ou plusieurs de ces valeurs au-dessus de ces limites doit être le point de départ de recherches détaillées ayant pour but d'établir la cause de ces valeurs élevées. Il est bien évident que les eaux dans lesquelles aucune des valeurs limites n'est dépassée peuvent devenir accidentellement impures, mais ce cas sera extrêmement rare, lorsque la visite des lieux et l'examen physique s'accorderont pour conduire à une appréciation favorable.

Il n'est pas besoin de dire que, sous ce rapport, l'eau de pluie, par exemple, doit être appréciée autrement que les eaux de source ou de rivière.

Ce qui vient d'être dit sur les valeurs limites s'applique aussi bien aux eaux d'alimentation qu'à celles qui sont destinées aux usages industriels, bien que parmi les usages industriels nous ne comprenions pas seulement ceux qui nécessitent de l'eau satisfaisant à toutes les conditions chimiques et hygiéniques que doit remplir l'eau potable C'est à ce point de vue que nous donnerons quelques indications sur les valeurs limites en question.

Résidu solide. — *Un litre d'eau ne doit pas laisser par évaporation plus de 500 mgr. de résidu solide.* Une proportion plus élevée peut être causée par les propriétés naturelles des terrains ou par le mélange d'eaux résiduaires de toutes sortes. Dans les eaux de fontaine de l'Allemagne centrale, nous avons souvent trouvé 800 mgr. de résidu solide et même davantage, résidu constitué en majeure partie par des chlorures et des sulfates des métaux alcalino-terreux, lesquels sont les produits de lixiviation des sels contenus dans les terrains. Ces eaux peuvent être employées

impunément dans certaines circonstances, aussi bien pour l'alimentation que pour certains usages techniques, tandis qu'elles ne conviennent pas pour d'autres. Il n'est pas rare de trouver des eaux contenant 1 gr. 5 à 2 gr. de sulfate de calcium par litre (eaux séléniteuses). Mais, d'autre part, le mélange d'eaux résiduaires a régulièrement pour conséquence l'augmentation du résidu solide. Dans ce cas, il ne faut pas oublier que des eaux résiduaires possédant une mauvaise odeur, troubles et susceptibles de se corrompre peuvent se purifier notablement par filtration à travers certains sols. Les substances organiques qu'elles renfermaient primitivement sont à tel point modifiées par la minéralisation que leur influence sur les eaux de source ne peut être reconnue qu'à l'augmentation des constituants minéraux.

Chlore. — *Un litre d'eau ne doit pas contenir plus de 20 à 30 mgr. de chlore.* Il est vrai cependant que beaucoup d'eaux de source ou de rivière contiennent une quantité de chlore notablement plus élevée. Ce chlore peut provenir de la dissolution de dépôts de sel contenus dans le sol (sources salées) ou d'un mélange avec l'eau de la mer. Lorsque ces circonstances ne peuvent être mises en cause et que, dans le cas des eaux de puits, les échantillons d'eau prélevés dans le voisinage et provenant de la même formation géologique ne possèdent pas tous une teneur anormalement élevée en chlorures, il y a lieu de soupçonner qu'une eau renfermant plus de 30 mgr. de chlore par litre est souillée par des eaux résiduaires (eaux ménagères notamment) ou des déjections animales (fosse à purin, etc.).

Acide azoteux. — Une eau renfermant de l'acide azoteux en quantités dosables (plus de 0 gr. 00001 par litre) est toujours fortement suspecte d'être contaminée, car l'acide azoteux que l'on trouve dans l'eau est dû à l'activité de certaines bactéries anaérobies et pathogènes. Mais des traces d'acide azoteux peuvent aussi très bien provenir de la réduction de l'acide azotique, non dangereux par lui-même, par certaines bactéries non nuisibles. Si l'acide azoteux a été trouvé à l'état de traces, il est indispensable de le doser pour la plupart des emplois techniques de l'eau.

Acide azotique. — *Un litre d'eau ne doit pas contenir plus de 15 mgr. d'acide azotique.* La présence de quantités plus considérables est l'indice que l'eau a été souillée par des substances azotées, de nature le plus souvent organique (eaux susceptibles de se corrompre). Lorsque l'acide azotique a été décelé, il est indispensable de le doser dans la grande majorité des cas.

Acide sulfurique. — *Un litre d'eau ne doit pas contenir plus de 80 à 100 mgr. d'acide sulfurique au maximum.* Pour des raisons identiques à celles qui ont été indiquées pour le chlore, la proportion d'acide sulfurique peut dépasser considérablement cette limite sans devenir nuisible pour la plupart des emplois industriels. Mais la présence de cet acide peut aussi provenir de l'introduction de matières d'origine plus ou moins suspecte.

Ammoniaque. — Une eau contenant de l'ammoniaque, ne serait-ce

qu'à l'état de traces qualitativement décelables, est toujours fortement suspecte de contamination. Cependant, une forte proportion d'ammoniaque peut ne pas posséder la même signification dans certains cas ; tel est celui de l'eau de pluie et de l'eau de puits. Dans le premier cas, elle provient de l'air, tandis que dans le second, elle est due à la décomposition à l'abri de l'air de substances organiques ou végétales enfouies à une grande profondeur. D'après König, on peut aussi trouver de l'ammoniaque dans les eaux de puits profonds contenant de petites quantités de fer, beaucoup de substances organiques et peu de germes de bactéries. Dans ce cas encore, l'ammoniaque n'est pas à considérer comme un produit de décomposition putride, mais comme le résultat de la réduction de l'acide azotique et elle est à considérer comme non nuisible.

Oxydabilité. — *Un litre d'eau ne doit pas exiger pour son oxydation plus de 8 à 10 mgr. de permanganate de potassium.* Une consommation plus élevée peut être sans importance dans certains cas ; il en est ainsi, par exemple, lorsqu'elle est due à la présence de substances analogues à l'humus dissoutes dans l'eau (eaux tourbeuses). Les eaux provenant des formations du gneiss et du granit présentent assez souvent une oxydabilité plus élevée que la limite ci-dessus et sont cependant complètement inoffensives. Par contre, dans certaines circonstances, une eau peut être soupçonnée de contamination par des substances organiques en décomposition, alors même que son oxydabilité est très inférieure au mininum indiqué plus haut. Tel est, par exemple, le cas d'une eau de source provenant d'un terrain calcaire et exigeant 5 à 6 mgr. de permanganate de potassium par litre.

Il est difficile de fixer des limites pour les autres constituants de l'eau. On indiquait autrefois que la dureté ne devait pas dépasser 18 à 20 degrés allemands. Cette exigence est exagérée, même pour l'eau potable ; elle n'est nullement fondée, car on sait par expérience qu'une eau possédant une dureté de 40 et même 50 degrés allemands peut être consommée sans aucun inconvénient et qu'elle peut même être utile à certains points de vue. Pour les eaux destinées à l'alimentation, il serait plus logique d'exiger une dureté minimum que de fixer un maximum à la proportion de matières dont la présence constitue la dureté de l'eau. En ce qui concerne les applications industrielles de l'eau, il est complètement impossible de fixer des valeurs limites pour la dureté. D'une façon générale, on cherche des eaux aussi pauvres que possible en sels calcaires et magnésiens ; cependant, une eau très dure ne nuit pas dans certains cas.

Les eaux potables ne doivent pas renfermer plus de 0 mgr. 3 de fer par litre. Pour certaines applications industrielles, cette proportion est encore trop élevée, tandis que pour d'autres une proportion beaucoup plus considérable n'est pas nuisible.

Hydrogène sulfuré. — La présence dans une eau d'hydrogène sulfuré provenant de la décomposition de matières organiques contenues dans des eaux résiduaires rend cette eau suspecte, alors même que la quantité de ce gaz ne serait que très minime. Par contre, des quantités même

considérables d'hydrogène sulfuré sont sans aucune importance pour certaines applications, lorsqu'elles proviennent de la réduction de sulfates. Tel est le cas que l'on observe fréquemment avec les eaux de puits ferrugineuses. Pour d'autres applications, les plus faibles traces d'hydrogène sulfuré sont nuisibles, alors mêmes qu'elles seraient tolérables au point de vue hygiénique.

En général, l'appréciation de la valeur d'une eau doit avoir lieu en se plaçant aux points de vue suivants. Si la visite des lieux et l'examen physique préliminaire n'ont donné lieu à aucun soupçon de contamination, si l'eau reste claire même après plusieurs jours de repos, si les limites indiquées ci-dessus ne sont pas notablement dépassées et si l'eau est exempte d'hydrogène sulfuré et ne contient que des traces de fer, on peut la déclarer exempte d'inconvénients. On peut aussi la déclarer propre à n'importe quel usage technique, à la condition qu'elle satisfasse en outre aux exigences particulières de cette industrie. L'important est de savoir reconnaître que le résultat des différents dosages est conforme à ce que l'on peut attendre étant données la localité, les circonstances particulières et l'origine de l'eau.

Si toutes ces conditions ne sont pas remplies et si les raisons de l'écart constaté n'ont pas été établies d'une façon parfaitement sûre par les expériences antérieures, on ne peut acquérir de certitude absolue qu'en effectuant le dosage de tous les constituants que l'eau peut contenir et en ayant recours au besoin à un examen microscopique et biologique. Il est souvent nécessaire d'avoir recours à l'examen d'autres eaux provenant du même terrain (s'il s'agit d'eaux souterraines) ou de la même localité, à moins qu'on ne possède déjà des données analytiques pouvant servir de termes de comparaison. Pour apprécier les eaux souterraines, il est souvent absolument nécessaire de connaître la constitution géologique du sous-sol, la nature de la couche aquifère et les conditions dans lesquelles l'eau y circule. La collaboration d'un géologue expérimenté est souvent indispensable[1]. Ceci est surtout vrai lorsque l'eau examinée est destinée à servir à la préparation industrielle de produits alimentaires.

Il importe de préciser que l'examen d'une eau n'a de valeur qu'autant que les résultats obtenus sont interprétés correctement et que toutes les conditions que l'eau doit remplir, suivant l'industrie à laquelle elle est destinée, ont été explicitement établies. Dans bien des cas, il est indispensable de s'assurer que l'on peut se procurer une eau remplissant toutes les conditions désirées avant de commencer les travaux de construction d'une usine.

[1] Voy. A. Steuer et W. Sonne, *Gesundheit*, 30e année, 1905, p. 290.

EAUX RÉSIDUAIRES INDUSTRIELLES

Les *eaux résiduaires* provenant des opérations industrielles offrent de très grandes différences, suivant les matières premières mises en œuvre. On peut cependant les classer en deux groupes, suivant que ce sont les matières organiques ou les matières minérales qui y dominent. Les premières, qui possèdent presque toujours la propriété de se corrompre, sont de beaucoup les plus nuisibles. Entre ces deux groupes principaux, il existe de nombreux groupes intermédiaires, mais, au point de vue de leurs inconvénients, c'est presque toujours la teneur en matières organiques ou minérales qui est décisive.

Composition. — Parmi les eaux renfermant des matières organiques corruptibles, il faut distinguer celles qui renferment des matières azotées et celles qui n'en renferment pas. L'azote n'est généralement contenu dans les eaux résiduaires qu'à l'état organique, mais, au cours de la putréfaction, il se forme très rapidement de l'ammoniaque, si bien que ce corps est un élément presque constant de cette classe d'eaux résiduaires. L'acide azotique et l'acide azoteux sont le plus souvent absents ou n'existent qu'en très faibles quantités, car il est difficile qu'une oxydation s'effectue dans les eaux en décomposition. Les substances organiques non azotées qui existent souvent en grandes quantités dans les eaux résiduaires des industries agricoles peuvent s'y trouver sous forme d'amidon, de sucre, d'acides organiques, ainsi que de graisses, d'huiles, etc.

Les matières organiques, qu'elles soient azotées ou non, ne sont presque toujours que partiellement en dissolution. La partie dissoute est généralement celle qui cause le plus de difficultés, car son élimination ne peut être réalisée qu'avec beaucoup de frais et, malgré ces sacrifices, il n'est pas toujours possible d'atteindre pleinement le but poursuivi. Au contraire, la séparation des matières organiques non dissoutes peut être obtenue sans grandes difficultés ; on y parvient souvent par une clarification purement mécanique. On a recours à ce moyen, par exemple, lorsque les matières organiques dissoutes entrent assez difficilement en décomposition et qu'elles peuvent être fortement diluées en les faisant écouler dans un cours d'eau. Lorsqu'on est en présence d'eaux de ce genre, il est essentiel de déterminer par l'expérience la facilité avec laquelle elles se corrompent, quand elles sont pures ou plus ou moins diluées, pour pouvoir établir les conditions dans lesquelles la purification doit s'effectuer. La quantité des matières organiques présentes (oxydabilité, pp. 21 et 35) est également importante à connaître. En outre, il est important de doser le chlore, car cet élément étant invariable, fournit un point de repère certain. Ces déterminations, combinées avec l'examen physique, suffisent souvent au technicien pour se faire une opinion, après qu'il s'est préalablement renseigné sur place sur toutes les particularités locales (voir prélèvement d'échantillons). La détermination du résidu solide, de la perte par calci-

nation, avec observation des phénomènes qui s'accomplissent pendant cette opération, le dosage de l'azote sous ses différentes formes et celui de l'hydrogène sulfuré peuvent également fournir d'utiles indications. A côté de ces déterminations générales, il y a lieu d'effectuer des dosages spéciaux indiqués dans chaque cas particulier par la nature des matières mises en œuvre et des traitements qu'on leur fait subir.

Les eaux résiduaires dans lesquelles les matières minérales prédominent peuvent se diviser en trois groupes, suivant que ces matières sont des sels des métaux alcalins ou alcalino terreux, des sels des métaux lourds ou enfin des acides libres. La marche de l'analyse est indiquée dans chaque cas par la nature de la fabrication. Les substances que l'on a le plus souvent à doser sont les suivantes : chlore, acide sulfurique, acide sulfureux, acide azotique, métaux alcalins (le plus souvent sodium et magnésium, quelquefois aussi potassium), calcium et baryum, fer, aluminium, zinc, cuivre et enfin l'ammoniaque et ses dérivés. La détermination de la quantité totale de matières solides et de la perte par calcination est généralement nécessaire. Il n'est pas possible de fixer des règles précises et c'est à l'analyste qu'il appartient de déterminer ce qu'il y a lieu de faire, en se basant sur les observations qu'il a faites sur les lieux.

Prise d'échantillon. — Le prélèvement d'un échantillon moyen présente de très grandes difficultés, car les eaux résiduaires de presque toutes les industries subissent de grandes variations, aussi bien au point de vue de leur quantité qu'à celui de leur composition. Avant d'effectuer le prélèvement d'échantillon, il faut se renseigner sur toutes les particularités des traitements laissant des eaux souillées, sur les variations de quantité et de composition des eaux résiduaires résultant du mode de travail et sur la façon dont ces eaux sont évacuées. On passe ensuite au prélèvement d'échantillon. Dans certains cas, les renseignements recueillis permettent de prélever l'échantillon moyen dans un bassin collecteur. Ce cas se présente parfois dans les fabriques de chlorure de potassium et dans les industries dont les eaux résiduaires contiennent surtout des matières organiques. Dans ces cas, on ne doit pas se contenter de prélever un échantillon en un point quelconque du bassin. Il faut prendre des échantillons en plusieurs points et à diverses profondeurs, puis les mélanger pour obtenir un échantillon unique, lorsque les circonstances le permettent. Il est souvent bon de conserver séparément les échantillons isolés recueillis et de commencer par doser dans chacun d'eux un élément caractéristique. Ceci est surtout facile à faire lorsqu'on est en présence d'eaux renfermant du chlore, cas assez fréquent d'ailleurs. Lorsque le titrage du chlore fournit des résultats à peu près concordants, on mélange des parties égales des différents échantillons et l'on effectue toutes les autres déterminations sur l'échantillon moyen ainsi obtenu.

En général, il est beaucoup plus difficile d'obtenir un échantillon moyen, car les eaux résiduaires contenant des matières organiques putrescibles et recueillies dans un bassin collecteur (quand il existe un bassin de ce genre) ne présentent pas toujours une composition correspondant à

la moyenne journalière. De plus, il est souvent nécessaire d'établir les variations qui se produisent dans la composition des eaux résiduaires et les propriétés particulières de chacune des diverses eaux résiduaires produites dans une même industrie. Ce point présente une importance toute particulière dans certains cas, par exemple lorsque les eaux ont été déversées pendant un certain temps dans un cours d'eau sans subir d'épuration suffisante et qu'il en est résulté des inconvénients obligeant à abandonner cette façon de faire. Il suffit souvent alors de soumettre à une épuration complète la portion des eaux résiduaires qui est la plus sujette à donner lieu à ces inconvénients, tandis que la majeure partie des eaux qui n'est pas nuisible, étant donnée sa composition, peut être déversée directement dans le cours d'eau. Il est aussi à remarquer que l'eau contenue dans le réservoir a toujours subi un commencement de décomposition, toutes les fois qu'il s'agit de matières organiques facilement altérables, tandis qu'il est souvent nécessaire de connaître la composition des eaux résiduaires dans l'état où elles s'écoulent des différents traitements. Dans les cas de ce genre, pour obtenir des données certaines, on est souvent obligé de prélever différents échantillons à intervalles égaux et très rapprochés (variant, par exemple, entre 5 minutes et une heure). La longueur de l'intervalle séparant les prises d'échantillons doit être déterminée suivant la nature du travail. Le prélèvement doit être continué pendant 24 heures si le travail se poursuit nuit et jour; il doit être effectué par l'expert en personne. Si cela n'est pas possible en raison de la durée de l'opération, on doit avoir recours à un aide, en lequel on puisse avoir toute confiance. C'est dans l'exécution de cette opération que se commettent souvent les erreurs les plus grossières. C'est ainsi qu'on a souvent l'habitude, pour contrôler le fonctionnement des installations de clarification, de faire prélever des échantillons, à de courts intervalles de temps, par le contremaître et d'envoyer à l'analyste l'échantillon moyen obtenu. Les conclusions tirées de cet examen sans aucune valeur, étant donné le grand intérêt qu'à le contremaître au succès de la clarification.

Si l'on ne veut pas examiner séparément les divers échantillons que l'on a recueillis soi-même, on forme un échantillon moyen en ayant soin de de les mélanger à parties égales. L'examen séparé de tous les échantillons est souvent indispensable pour l'obtention de résultats certains.

Lorsqu'il s'agit de contrôler des installations d'épuration (champs d'épandage, filtration intermittente par le sol, épuration par l'action des bactéries, bassins de clarification, etc.), il est presque toujours impossible d'obtenir des échantillons correspondants d'eau purifiée et d'eau résiduaire non purifiée. On peut donc remédier à cette cause d'erreur, dans une certaine mesure, en examinant à plusieurs reprises des échantillons moyens prélevés avec tous les soins possibles. On doit doser le chlore toutes les fois qu'il est en quantité notable, car on obtient ainsi une indication certaine sur la plus ou moins grande concentration de l'eau résiduaire. Cette méthode fait naturellement défaut lorsque la proportion de

chlore est nulle ou très faible et, dans ces cas, on doit chercher une autre substance pouvant servir de point de repère.

Les échantillons d'eaux résiduaires renfermant des matières organiques putrescibles subissent souvent un commencement de décomposition pendant le temps qui s'écoule entre le prélèvement de l'échantillon et le commencement de l'analyse. Lorsqu'il ne s'agit que d'obtenir des résultats comparatifs, cette cause d'erreur n'est pas très sensible. Mais il est souvent nécessaire de conserver l'échantillon dans l'état où il se trouve au moment même où il est prélevé. On y parvient en lui ajoutant 5 cm³ de chloroforme par litre, au moment même où il est recueilli. Si l'on n'a pas de chloroforme à sa disposition, il suffit d'aciduler faiblement le liquide par l'acide sulfurique. Pour les eaux faiblement acides, ayant déjà subi un commencement de décomposition, on emploie 10. cc. d'acide sulfurique concentré par litre. Si le dosage de l'acide sulfurique dans le liquide primitif est nécessaire, on aura soin de prélever pour cela un échantillon particulier qui servira en même temps, le cas échéant, pour examiner la facilité avec laquelle l'eau entre en putréfaction. L'addition de ces antiseptiques peut aussi être nécessaire pour les eaux de drainage des champs d'épandage, des installations de filtration par le sol, ou pour l'eau épurée par filtration sur un lit de bactéries. Cependant, lorsque ces installations fonctionnent normalement, l'eau épurée ne doit plus contenir aucune matière organique corruptible, mais elle contient presque toujours de l'ammoniaque ainsi que de l'acide azotique et de l'acide azoteux. Dans ces mêmes eaux épurées, on trouve toujours les bactéries les plus diverses, parmi lesquelles se rencontrent souvent celles qui peuvent décomposer les trois composés azotés dont il vient d'être question. Ceci est surtout le cas de l'eau filtrée sur un lit de bactéries.

On a proposé récemment d'employer la solution aqueuse de formaldéhyde (formaline) pour la conservation des échantillons d'eau, mais cette substance convient moins bien que le chloroforme. En tout cas, on ne doit pas l'employer pour les échantillons dont on veut déterminer l'oxydabilité, car de petites quantités de formaldéhyde suffisent à augmenter considérablement la quantité de permanganate nécessaire[1]. Le chloroforme ne présente pas cette cause d'erreur, ou tout au plus à un très faible degré.

Il est encore plus difficile de prélever un échantillon moyen d'une eau courante qui est ou qui a été souillée par des eaux résiduaires[2]. On indique généralement que les échantillons doivent être prélevés aussi bien au-dessus qu'au-dessous du point où les eaux résiduaires se déversent dans le cours d'eau et à différentes distances de ce point. Cette prescription est absolument fausse. Il est certain que l'on peut obtenir dans certains cas des échantillons convenables en opérant ainsi, à la condition que la composition de l'eau courante soit la même aux différents points de

[1] Ad. Legin, *Pharm. Zentralblatt*, 1905, XLVI, 809.
[2] Voir prise d'échantillon d'une eau courante, p. 4.

prélèvement, que le niveau de l'eau reste constant, que l'arrivée d'eau résiduaire soit régulière en quantité et en composition et, enfin, que cette eau résiduaire se mélange parfaitement bien avec l'eau courante. Mais il est extrêmement rare que toutes ces conditions soient réunies en même temps. Lorsqu'elles font défaut, il est à peu près impossible de recueillir un échantillon correspondant exactement à la composition moyenne réelle de l'eau contaminée. Mais, en observant les précautions nécessaires, on peut recueillir des échantillons dont l'examen fournit des indications assez voisines de la vérité pour pouvoir être utilisées en pratique. Il faut d'abord commencer par se renseigner exactement sur la régularité de l'écoulement d'eaux résiduaires, aussi bien en quantité qu'en qualité. C'est du résultat de cette enquête que dépendent le nombre d'échantillons à prélever, la durée du prélèvement et l'intervalle de temps séparant les diverses prises d'échantillon.

Ces différents points étant suffisamment établis, il faut déterminer en quel point du cours d'eau se trouve réalisé le mélange homogène de l'eau résiduaire avec l'eau courante. Si le cours d'eau est peu important, on y parvient avec quelque certitude en colorant les eaux résiduaires ; le colorant le plus recommandable est la fluoresceïne[1]. On peut estimer que le mélange de l'eau résiduaire avec l'eau courante est homogène lorsque le colorant est uniformément réparti dans l'eau courante, mais cet indice n'est pas infaillible. Si le cours d'eau ne reçoit pas d'affluent notable entre le point où l'eau résiduaire se déverse et celui où l'on peut admettre que le mélange est homogène, on détermine un profil transversal en ce point, puis on prélève des échantillons à une distance déterminée de la surface, à la moitié de la profondeur totale et au fond. Dans ces différents échantillons, on dose un élément caractéristique. Si les résultats obtenus concordent suffisamment, le prélèvement ultérieur d'échantillons peut être effectué au point en question. Si l'on ne peut employer de colorant, pour une raison quelconque, ou que le cours d'eau soit trop important pour avoir recours à ce moyen, il faut choisir plusieurs points différents pour l'établissement des profils transversaux. L'expert qui a l'habitude de ces genres de prélèvements sait bientôt déterminer, par simple inspection des lieux, le point où l'on peut admettre que l'eau résiduaire est intimement mélangée à l'eau courante. Il se base pour cela sur les propriétés de l'eau sale, la façon dont elle est déversée dans le cours d'eau, la vitesse du courant, les sinuosités du cours d'eau et toute une série d'autres indices, tels que la présence de certaines plantes sur les deux rives. Il peut éviter ainsi tout travail préliminaire, mais il ne doit cependant jamais négliger de contrôler numériquement l'exactitude de son hypothèse en prélevant des échantillons de contrôle en d'autres points. Il est d'ailleurs à remarquer que, toutes choses égales par ailleurs, le point où le mélange intime

[1] On peut aussi se servir avec avantage d'un mélange de fluoresceïne, de crésol, de phénol, etc., vendu sous le nom de *saprol* et préparé par la fabrique de produits chimiques de H. Nordlinger (Flörsheim-sur-Main). 2 kg. de saprol suffisent pour 100 mètres cubes d'eau.

est atteint varie suivant le débit du cours d'eau et sa vitesse. Lorsque les eaux sont basses et que le courant est peu rapide, les eaux résiduaires se maintiennent pendant longtemps sur la même rive et il faut descendre beaucoup plus bas pour trouver le point où le mélange est parfait.

Le problème est bien plus difficile lorsque le cours d'eau reçoit d'autres eaux souillées avant que le mélange soit parfait. Il n'est pas possible d'établir de règle générale pour ces cas et c'est à l'expert qu'il appartient de déterminer ce qui doit être fait. En principe, il est bon de prendre une section transversale, un peu en avant de la nouvelle arrivée d'eau résiduaire et de se borner à prélever des échantillons sur la rive où l'eau résiduaire se déverse. Toutes les particularités de ce prélèvement doivent être indiquées par le rapport d'analyse.

Dans les petits cours d'eau, il n'est pas rare que l'eau résiduaire soit uniformément diluée à 50 ou 100 mètres en aval du point où elle a été déversée, mais il peut aussi arriver que l'eau résiduaire se maintienne sur une rive pendant encore 1 ou 2 kilomètres, surtout lorsqu'il s'agit d'une solution saline de densité élevée. Les solutions de ce genre s'étalent parfois pendant des kilomètres sur le lit du fleuve, qui roule au-dessus sans les entraîner. Cela est favorisé lorsqu'aucun obstacle ne s'oppose à l'écoulement de l'eau du fleuve et que l'eau résiduaire est arrêtée à quelque distance au-dessous du point où elle se déverse. La prise d'échantillon est encore plus difficile dans ces circonstances. Les substances insolubles entraînées par les eaux résiduaires s'accumulent en grande quantité devant un repli de terrain formant barrage ; il en est de même des solutions salines qui gagnent les parties les plus profondes et peuvent y séjourner pendant longtemps sans modification. Derrière le barrage, on rencontre rarement de grandes quantités de matières en suspension ; de même, les solutions salines ne trouvent pas l'occasion de se déposer. Il est facile de comprendre que, dans ces conditions, un échantillon prélevé en avant du barrage peut posséder une composition complètement différente de celle d'un échantillon pris en aval.

Dans tout ce qui précède, nous n'avons nullement tenu compte du débit du cours d'eau. Il joue cependant un rôle toujours important et parfois décisif. Lorsqu'on prélève un échantillon d'eau courante, on ne doit jamais négliger de déterminer la quantité d'eau existant au moment du prélèvement ou, si cela n'est pas possible, de lire le niveau indiqué par l'étiage le plus voisin. Les indications ainsi obtenues doivent être conservées, car elles sont très utiles pour les déterminations ultérieures que l'on pourrait avoir à faire (voir p. 3).

La prise d'échantillon est considérablement simplifiée quand il s'agit seulement d'établir les dommages qu'une eau résiduaire occasionne ou a occasionnés en un point déterminé du cours d'eau, et non d'une façon générale. La prise d'échantillon doit alors s'effectuer tout d'abord en ce point déterminé ; bien qu'il puisse être nécessaire, dans certains cas, de prendre des échantillons au-dessus et au-dessous de ce point. Nous devons encore ajouter que, dans le choix du point situé au-dessus de celui où l'eau rési-

duaire se déverse, il faut tenir compte d'un reflux possible. Ces reflux peuvent s'étendre sur une très grande longueur, en particulier à l'embouchure des fleuves, ainsi qu'en amont d'un barrage naturel ou artificiel.

Les conditions sont essentiellement différentes lorsque l'eau résiduaire s'écoule dans une eau plus ou moins stagnante, au lieu d'être courante, dans un lac intérieur, par exemple, à l'embouchure duquel il n'existe presque aucun courant. Dans ce cas, il est impossible de fixer de règle générale pour le prélèvement d'échantillons. Les dispositions locales peuvent être assez simples pour que l'expert voie du premier coup d'œil l'endroit où il doit prendre ses échantillons, mais il peut arriver aussi, et ce n'est nullement rare, que ces dispositions soient telles qu'il reconnaisse l'impossibilité de prélever un échantillon satisfaisant, en raison de la difficulté de faire une supposition plausible sur le mode de répartition de l'eau résiduaire dans l'eau environnante. Dans ce cas, tout échantillon recueilli, quel que soit le point où le prélèvement soit effectué, doit être considéré comme un produit accidentel. Lorsqu'on se trouve en présence de circonstances de ce genre, on parvient au but d'une façon très sûre en prélevant des échantillons du terrain constituant le lit du fleuve, ainsi que de la faune et de la flore, en vue de les soumettre à un examen biologique ou purement microscopique. Ce procédé est naturellement le seul à employer lorsque l'afflux d'eau résiduaire a cessé pendant la présence des experts et que l'on doit établir des dommages déjà causés.

Nous ne devons pas oublier de faire remarquer qu'il peut arriver, dans certaines circonstances, que les dommages occasionnés par l'eau résiduaire ne soient que peu apparents immédiatement au-dessous du point d'introduction et qu'ils ne deviennent évidents que lorsque l'eau résiduaire s'est intimement mélangée à l'eau courante, c'est-à-dire bien en aval de ce point.

Examen physique [1]. — Il faut toujours déterminer la réaction de l'eau résiduaire, sa facilité éventuelle de putréfaction, et en outre, son odeur, sa couleur, sa limpidité et la nature du précipité qu'elle peut tenir en suspension. Dans certains cas, il est aussi nécessaire de déterminer sa température au moment du prélèvement ainsi que son aspect et son odeur. La détermination de la limpidité, que l'on a beaucoup recommandée dans ces derniers temps, a peu d'intérêt. Les valeurs ainsi obtenues peuvent conduire les non initiés à de grossières erreurs et elles paraissent absolument superflues pour les techniciens. Si l'on tient cependant à les connaître, on se servira de préférence de l'appareil de Weigelt [2].

Putrescibilité. — Cet essai doit être effectué avec l'eau conservée sans addition d'antiseptique. On expose deux échantillons à la température ordinaire dans deux flacons en verre incolores, l'un bouché à l'émeri, l'autre débouché. Les flacons doivent être à l'abri de la lumière directe du soleil. Pendant un intervalle de 8 à 10 jours, on observe de temps à autre

[1] Les déterminations qui ne font pas l'objet d'une description spéciale s'effectuent à l'aide des méthodes indiquées pour les eaux (voir pages 5 à 19).

[2] Fabriqué par R. Muenke, Berlin ; voy. *Der Wasser und Wegebau*, 1905, p. 227.

les progrès de la putréfaction et les changements qui peuvent se produire. Pour les eaux dont la putréfaction est accompagnée d'une odeur accusée, il faut déterminer par le même moyen le degré de dilution nécessaire pour qu'elle cesse juste d'être perceptible. Si une dilution considérable (50 à 100 fois par exemple) est nécessaire, on fera encore quelques essais avec de l'eau moins diluée. Mais si l'odeur de décomposition disparaît dès que l'eau résiduaire est étendue d'un ou de deux volumes d'eau, il est inutile de répéter l'expérience avec une dilution intermédiaire.

Examen chimique. — En général, on peut appliquer aux eaux résiduaires les méthodes indiquées pour l'analyse de l'eau. Dans quelques cas cependant, les propriétés de l'eau résiduaire nécessitent une modification, que l'on trouvera d'ailleurs indiquée dans ce qui suit, autant que cela est nécessaire. Les propriétés spéciales des eaux résiduaires industrielles nécessitent souvent des dosages particuliers, dont il ne peut être question ici. Dans les cas de ce genre, on doit avoir recours à l'étude de la littérature technique. Les indications nécessaires pour cela ont été données au sujet du prélèvement d'échantillon (pages 26 à 32).

Matières en suspension. — Le résidu solide total et le résidu calciné peuvent être déterminés sur un échantillon filtré ou non filtré. Dans ce dernier cas, on retranche des valeurs obtenues le résidu solide et le résidu calciné de la liqueur filtrée.

Résidu solide, résidu calciné, perte à la calcination.— Cette détermination s'effectue comme pour l'eau (p. 7). La quantité à employer dépend de la nature de l'eau résiduaire ; elle varie généralement entre 50 et 200 cm³. L'observation de la manière dont le résidu se comporte pendant la calcination possède une importance toute particulière. Une faible proportion de matières organiques, dont la nature ne pourrait être établie par l'analyse, peut souvent être reconnue formellement à son odeur caractéristique. Tel est le cas des eaux résiduaires des fabriques de sucre de betterave.

Azote. — L'azote total se dose de préférence par la méthode de Kjeldahl (Jodlbauer) [1], l'azote ammoniacal par distillation avec de la magnésie et condensation de l'ammoniaque dans l'acide sulfurique titré. Si la quantité d'ammoniaque est très faible, on peut aussi utiliser la méthode colorimétrique en usage pour les eaux ordinaires (p. 13) ; le cas échéant, on peut aussi diluer au préalable l'eau dans une proportion convenable. En l'absence d'acides azotique et azoteux, la différence entre l'azote total et l'azote ammoniacal est à considérer comme azote organique. Si on a trouvé de l'acide azotique ou azoteux et qu'on veuille le doser, on appliquera une des méthodes indiquées pp. 8 à 11. On doit tenir compte de la quantité d'azote correspondante dans le calcul de l'azote organique. Si l'on renonce au dosage de l'acide azotique et de l'acide azoteux, on effectuera le dosage de l'azote total selon la modification de la méthode de Kjeldahl indiquée par Ulsch [2].

[1] *Z. f. anal. Chem.*, XXVI, 92 (1887).
[2] Voir plus haut, p. 11.

Chlore. — Le chlore se dose comme dans l'eau ordinaire. Si l'eau résiduaire est souillée par une grande quantité de matières organiques, on en fera bouillir 100 cm³ avec quelques cristaux de permanganate de potassium jusqu'à décoloration. Le précipité d'oxyde de manganèse ayant été séparé par filtration, on dosera le chlore par titrage de la liqueur. Un excès eventuel de permanganate peut être éliminé par l'addition de quelques gouttes d'alcool. Si l'on n'a pas besoin du résidu calciné pour d'autres déterminations, on peut très bien l'utiliser pour le dosage du chlore, surtout s'il s'agit d'une eau riche en matières organiques. On reprend ce résidu par l'eau au bain-marie, on filtre la liqueur, puis on y dose le chlore après l'avoir ramenée au volume primitif de l'eau et avoir prélevé une fraction déterminée, si cela est nécessaire. Si l'eau résiduaire est à la fois très riche en matières organiques et en chlore, il suffit souvent de la forte dilution nécessaire pour le dosage du chlore pour éliminer l'influence nuisible des matières organiques sur le titrage.

Oxydabilité. — On détermine la quantité de permanganate nécessaire pour l'oxydation, comme pour l'eau (p. 21), mais on emploie une quantité plus faible suivant la proportion de matières organiques (1 à 20 cm³), que l'on étend à 100 cm³. Dans certains cas, il peut même être nécessaire d'opérer sur une fraction de centimètre cube [1]. En répétant la détermination à plusieurs reprises sur une nouvelle quantité diluée dans la même proportion, on cherche à compenser l'erreur inévitable qui résulte de la dilution.

Certaines eaux résiduaires contiennent des substances facilement oxydables ; nitrites, sulfites, sels ferreux, hydrogène sulfuré, ou des corps oxydants tels que chlorates, hypochlorites, etc. Dans ce cas, on peut effectuer une correction, qui est toujours très incertaine, ou renoncer à déterminer l'oxydabilité et s'appuyer sur les autres données (azote organique, perte à la calcination). La présence de grandes quantités d'ammoniaque ou de chlorures influence aussi le résultat de la détermination de l'oxydabilité.

Hydrogène sulfuré. — Si l'odeur de l'eau indique la présence d'hydrogène sulfuré, ou si on a caractérisé ce gaz en exposant un papier à l'acétate de plomb au-dessus d'un ballon à moitié rempli d'eau, on peut procéder à son dosage comme suit : 1° On ajoute un peu d'empois d'amidon à 200 ou 250 cm³ d'eau faiblement acidulée par l'acide chlorhydrique, puis on verse une solution centinormale d'iode jusqu'à coloration bleue. Le volume d'iode nécessaire ayant été approximativement établi par cet essai, on introduit d'avance ce volume dans un ballon propre, on ajoute rapidement 200 à 250 cm³ d'eau résiduaire acidulée, puis l'empois d'amidon à ce moment seulement, et on titre par l'iode jusqu'à coloration bleue. En opérant ainsi, on évite les pertes d'hydrogène sulfuré pendant le titrage. Cependant, cette méthode ne fournit pas de résultats absolument exacts, car les eaux résiduaires contiennent souvent d'autres

[1] Par exemple, on étend 50 cm³ à 500 cm³, puis on mesure 2 cm³, que l'on étend à 100 cm³ = 0,2 cm³.

substances décolorant l'iode. 2° On obtient des résultats plus exacts en chassant l'hydrogène sulfuré au bain-marie, dans un courant de gaz carbonique et en le recueillant dans l'eau bromée. L'acide sulfurique formé est ensuite dosé sous forme de sulfate de baryum. 3° On peut encore traiter directement l'eau résiduaire par l'eau bromée et doser l'acide sulfurique après que l'excès de brome a été chassé par la chaleur. De la quantité d'acide sulfurique trouvé, on déduit celle que l'eau contenait primitivement, puis on calcule la quantité d'hydrogène sulfuré correspondante.

Acidité et alcalinité. — Si l'examen prélimaire a montré la présence d'une quantité notable d'acide ou d'alcali libres, on titrera l'eau par les méthodes ordinaires en se servant d'un indicateur convenable.

Examen biologique et microscopique. — S'il s'agit seulement d'examiner une eau résiduaire que l'on peut saisir directement à son point de formation, l'analyse chimique constitue presque toujours le moyen le plus sûr pour se faire une opinion. La seule difficulté que l'on ait à vaincre est le prélèvement d'un échantillon moyen exact. Mais on parvient dans tous les cas à recueillir un échantillon suffisant pour les besoins de la pratique, si l'on n'économise ni son temps ni sa peine (voir pp. 29 à 34). Dans la grande majorité des cas, il s'agit de caractériser la présence d'eaux résiduaires dans un cours d'eau ou de déterminer les dégâts qu'elles ont pu causer dans ce cours d'eau ou sur ses rives. Lorsque le problème est celui-là, il n'est pas rare qu'il soit pour ainsi dire impossible de recueillir un échantillon moyen satisfaisant et l'analyse ne peut être entreprise, puisqu'elle reposerait sur des bases erronées. Dans les cas de ce genre, on parvient au but d'une façon souvent beaucoup plus rapide et plus sûre à l'aide de l'examen biologique et microscopique. Les substances contenues dans les eaux résiduaires exercent souvent une profonde influence sur la flore et la faune du cours d'eau dans lequel elles se déversent. C'est ainsi qu'il peut arriver que la flore, et même la faune, soient complètement détruites au-dessous du point d'introduction. Dans d'autres cas, ce sont seulement les espèces végétales et animales les plus sensibles qui disparaissent, tandis que celles qui sont moins sensibles subsistent ou même se développent abondamment en aval de ce point. L'étude de la flore et de la faune au-dessus et au-dessous de ce point permet, dans certaines circonstances, d'établir avec une certitude indubitable les dégâts causés par un afflux d'eau résiduaire, même effectué à une distance assez considérable. L'examen microscopique du limon déposé dans le lit du cours d'eau et celui de quelques tiges de végétaux croissant sur les rives et plongeant dans l'eau peut conduire à des conclusions très précises, que l'analyse chimique est parfois incapable de donner[1]. Lorsque les circonstances locales n'indiquent pas d'elles-mêmes la marche à suivre pour ces

[1] Dans le journal *Fischerei-Zeitung*, 1901, n° 20, le professeur Bruno Hofer (Munich) a exposé d'une façon remarquable les points de vue auxquels on doit se placer dans les recherches de ce genre, notamment dans le cas de destruction des poissons par empoisonnement de l'eau,

recherches, il faut se reporter aux études spéciales publiées sur ce sujet.

Conclusions à tirer des résultats obtenus. — L'examen des eaux résiduaires est généralement entrepris dans le but d'établir les actions nuisibles qu'elles exercent ou peuvent exercer, d'une part sur le cours d'eau dans lequel elles sont déversées, de l'autre sur le sous-sol (eaux souterraines) et l'atmosphère environnante. Dans la grande majorité des cas, il est par suite impossible de tirer une conclusion exacte des résultats analytiques, sans connaître exactement les conditions locales. L'influence de l'eau résiduaire sur l'air environnant ne peut être établie que sur les lieux mêmes. De tous les résultats obtenus, le seul qui soit utilisable dans ce but est celui qui a trait à la facilité de putréfaction. Les dégâts que peut causer une eau résiduaire dans un cours d'eau dépendent de son débit (basses eaux), de la nature de cette eau, de son utilisation au-dessous du point de déversement, de la quantité d'eau résiduaire et de son mode de déversement, et, en outre, de toute une série d'autres facteurs indiqués par les dispositions locales. Dans chaque cas, il faut établir si l'eau du cours d'eau est employée à l'alimentation ou aux usages domestiques, ainsi que si elle sert pour l'abreuvage du bétail ou l'arrosage des prairies et, enfin, si elle est à considérer comme poissonneuse. La conclusion à tirer des résultats analytiques varie suivant le cas en présence duquel on se trouve. Pour les eaux renfermant des matières organiques putrescibles, l'appréciation dépend presque exclusivement de la facilité de putréfaction. Les chiffres représentant l'oxydabilité considérés en eux-mêmes ne permettent jamais de porter un jugement. C'est ainsi qu'il existe des eaux résiduaires épurées qui contiennent plus de matières organiques qu'on n'en trouve généralement dans les eaux d'égout non épurées. Malgré cela, ces eaux peuvent être souvent déversées sans inconvénient dans un cours d'eau, car l'épuration a modifié les matières organiques de telle façon qu'elles ne peuvent plus entrer en putréfaction. Par contre, d'autres eaux renfermant beaucoup moins de matières organiques sont sujettes à une décomposition si rapide qu'il est aisé de prévoir qu'elles donneront lieu à de graves inconvénients, si on les déverse dans un cours d'eau dans de mauvaises conditions. A côté de la facilité de putréfaction, la quantité de matières en suspension possède souvent une importance particulière. L'appréciation de leur rôle est généralement assez simple, lorsqu'il s'agit d'une eau résiduaire dans laquelle les substances minérales dominent, car les dégâts qu'elles peuvent causer peuvent être établis numériquement au moyen des résultats analytiques et en tenant compte de tous les facteurs déjà indiqués.

Il est particulièrement difficile d'établir si l'infiltration d'eau résiduaire a pu contaminer l'eau du sous-sol, et en particulier, l'eau des puits voisins. La contamination peut être particulièrement importante lorsque la nappe souterraine est peu profonde et il peut arriver qu'elle disparaisse complètement ou diminue au point de devenir difficile à caractériser lorsque le niveau de l'eau augmente. Mais, même quand les eaux souterraines sont basses, les impuretés ne deviennent parfois sensibles que lorsqu'on

a pompé une grande quantité d'eau. Il ne faut pas oublier que certains constituants d'une eau résiduaire peuvent être retenus par filtration à travers le sol, tandis que d'autres ne le sont pas et que d'autres encore sont profondément modifiés (voir p. 24). Une connaissance exacte du pouvoir absorbant du sol en général, et du terrain en question en particulier, permet seule, dans bien des cas, de reconnaître si les éléments indiqués par l'analyse d'une eau résiduaire réapparaissent dans l'eau des puits environnants. Il est indispensable de connaître exactement les processus biologiques qui s'effectuent dans le sol pour pouvoir tirer, dans les cas de ce genre, les conclusions que comportent les résultats analytiques. Nous nous bornerons à rappeler ici, à titre d'exemple, que l'ammoniaque et les matières organiques azotées peuvent être transformées en acide azoteux par certaines bactéries et en acide azotique par d'autres.

Il est relativement simple d'établir si une installation pour l'épuration d'eaux résiduaires remplit son but. Les résultats fournis par l'examen d'un échantillon prélevé judicieusement (voir p. 27 à 33) permettent à eux seuls de répondre à cette question, à la condition de connaître exactement le mode d'action et la nature de l'installation d'épuration. Les chiffres seuls ne permettent de tirer aucune conclusion.

CHAPITRE II

COMBUSTIBLES

Par le Dr Langbein (Niederlössnitz-Dresde)

EXAMEN CHIMIQUE DES COMBUSTIBLES SOLIDES

L'importance de l'examen des combustibles, qui constituent encore la matière première indispensable pour la production de la force motrice, est de plus en plus reconnue. On comprend qu'aucune industrie consommant de grandes quantités de charbon ne peut être exercée rationnellement sans un contrôle permanent de sa valeur réelle. La connaissance de la composition et du pouvoir calorifique des combustibles et le contrôle permanent de l'effet utile des foyers des chaudières modernes jouent le rôle principal dans le calcul du prix de revient et le choix du combustible fournissant au meilleur compte une même quantité de calories.

Parmi les combustibles solides nous examinerons ici le bois, la tourbe, le lignite, la houille, l'anthracite, ainsi que les briquettes et le coke qu'on prépare à l'aide de ceux-ci.

Prise d'échantillon. — Il est absolument indispensable de prélever avec soin l'échantillon de charbon ; d'une part, les impuretés minérales ne sont jamais régulièrement réparties, de l'autre, la matière pure du charbon possède une composition variable dans beaucoup de gisements suivant la profondeur et le point d'où la houille a été extraite.

Il est par suite nécessaire d'apporter toute son attention à la prise d'échantillon, sous peine de mettre en question toute la valeur de l'analyse. L'Association des ingénieurs allemands, d'accord avec l'Union internationale des associations de surveillance des appareils à vapeur et l'Association des constructeurs allemands, a fixé comme suit les conditions dans lesquelles doivent être prélevés les échantillons de charbon destinés aux essais de vaporisation des chaudières.

On prend une pleine pelle de chaque brouette ou corbeille servant au déchargement du charbon, puis on la jette dans un récipient muni d'un couvercle. Dès que l'essai de vaporisation est terminé, le contenu du récipient est concassé, mélangé et étendu en rectangle sur une surface plane. On divise ce rectangle en quatre parties suivant les deux diagonales. Deux de ces parties opposées sont rejetées, tandis que le reste est concassé à nouveau, mélangé et divisé comme tout à l'heure. On répète ces opéra-

tions jusqu'à ce qu'il ne reste plus que 10 kgr. d'échantillon, que l'on conserve pour l'analyse dans des récipients bien fermés.

Pendant l'opération, on prélève simultanément plusieurs petits échantillons, que l'on conserve dans des flacons hermétiquement bouchés en vue de servir au dosage de l'humidité.

Les 10 kgr. qui restent peuvent être rapidement réduits en menus fragments à l'aide d'un grand broyeur Excelsior muni d'un casse pierres préparateur. Comme les charbons humides ne peuvent être finement moulus qu'après avoir été séchés à l'air, on rapporte toutes les valeurs trouvées à la proportion d'humidité contenue dans les échantillons mis à part pour ce dosage.

Détermination de la composition chimique. — L'analyse élémentaire se borne au dosage du carbone, de l'hydrogène, de l'azote, du soufre, de l'eau et des cendres. Le dosage du phosphore est plus rarement effectué.

Eau hygroscopique. — Si le combustible à examiner renferme une forte proportion d'eau (lignite terreux, menus de houille lavés, tourbe, coke fraîchement éteint, etc.), on pèse une grande quantité de menus fragments dans une boîte en tôle à bords peu élevés. La balance employée doit permettre de peser 5 kg. à un décigramme près. On fait sécher complètement à l'air la quantité pesée (1 à 2 kgr.) puis on détermine la perte de poids ; l'échantillon est ensuite finement moulu, puis pesé de nouveau après dessiccation à 105°. Pour obtenir la teneur en eau de l'échantillon brut, on doit bien se garder d'additionner les résultats des deux essais. L'exemple suivant montrera la façon dont le calcul doit être fait : une tourbe lavée a perdu 84,36 o/o d'eau par dessiccation à l'air. La tourbe séchée à l'air a perdu encore 19,92 o/o d'eau par dessiccation à 105°. La tourbe primitive ayant abandonné 84,36 o/o d'eau contient 15,46 o/o de tourbe séchée à l'air ; 100 parties de cette dernière ont perdu 19,92 parties d'eau ; 15,64 parties auraient donc perdu $\frac{19,92 \times 15,64}{100}$ soit 3,11 parties d'eau. La proportion totale d'eau hygroscopique est donc $84,36 + 3,11 = 87,47$. Si l'on additionnait les chiffres directement obtenus, 84,36 et 19,92, on obtiendrait 104,28 o/o d'eau.

Les houilles anciennes, l'anthracite et le coke peuvent être séchés sans erreur sensible à l'étuve à 105-110° en se servant de flacons à tarer munis d'un bouchon rodé. Les houilles de formation récente et les lignites s'oxydent pendant cette opération. C'est pour cela qu'il est préférable de les sécher dans un courant de gaz carbonique ; on peut employer dans ce but une étuve munie de tubes de verre horizontaux dans lesquels on introduit de grandes nacelles en porcelaine remplies de charbon pesé [1]. Les nacelles sont pesées dans un tube en verre mince muni d'un bouchon rodé. Les tubes de verre qui traversent l'étuve peuvent être effilés à une extrémité,

[1] K. Voigt a décrit une étuve de ce genre : *Chem. Ztg.*, 1905, p. 691.

de façon à permettre de les relier à des appareils d'absorption et de contrôler directement la perte d'eau.

Cendres. — On dénomme cendres les constituants minéraux du charbon qui restent après combustion des combinaisons du carbone avec l'hydrogène, l'oxygène, l'azote et le soufre. Comme on ne possède pas de dissolvant permettant de séparer les substances organiques des substances minérales contenues dans les charbons, on ne peut avoir recours qu'à la combustion des premières pour doser les secondes. En opérant ainsi, on n'obtient naturellement pas les constituants minéraux à l'état dans lequel ils sont contenus dans le charbon ; le poids des cendres ne correspond par suite pas exactement au poids de ces constituants. Ceci explique pourquoi le poids des cendres obtenues doit varier suivant la méthode employée. La température à laquelle l'incinération est effectuée, sa durée, l'emploi

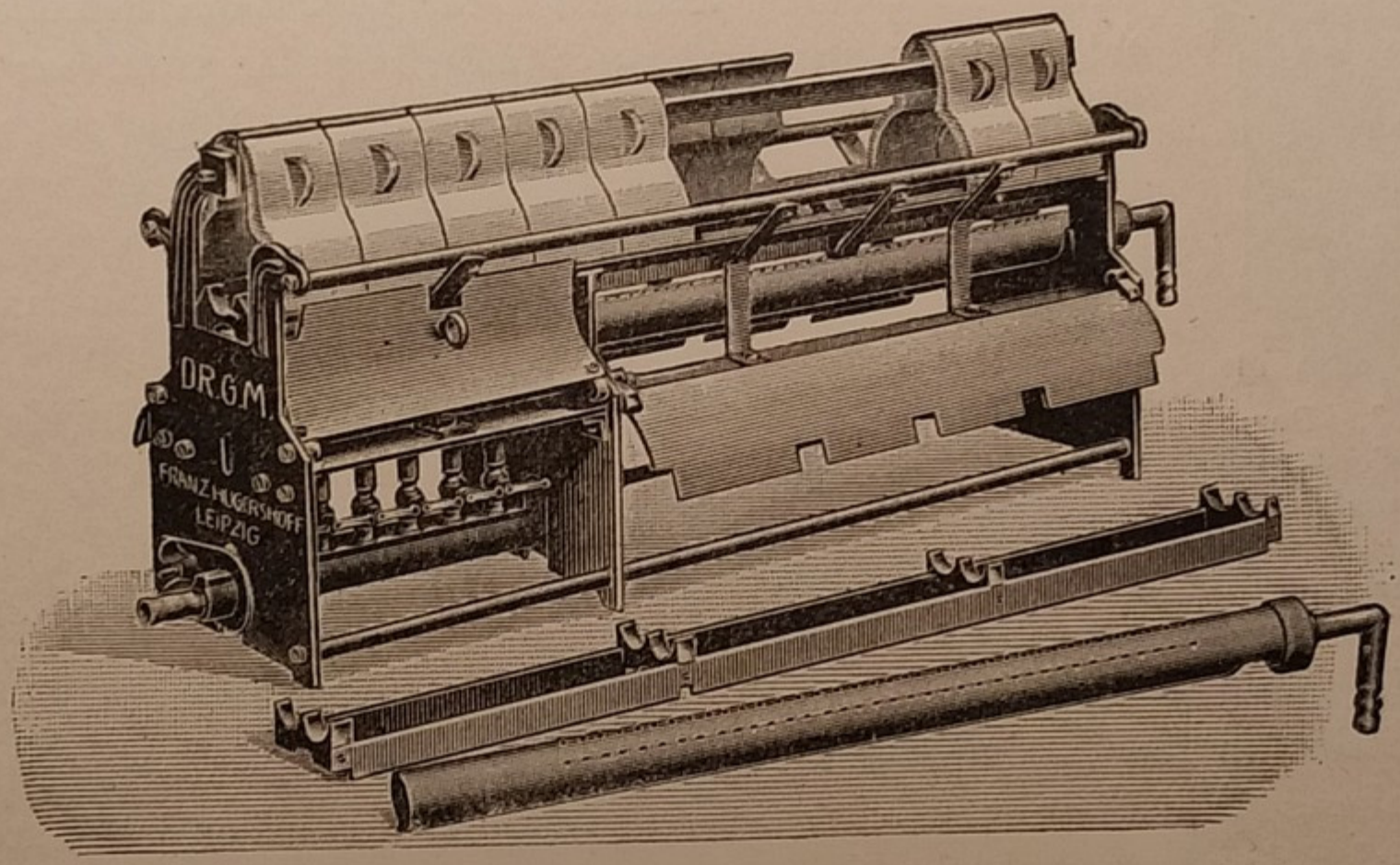

Fig. 2. — Grille à combustion de Langbein permettant d'effectuer simultanément deux analyses.

d'air, d'oxygène pur à la pression ordinaire ou à 25 atmosphères exercent une influence sur le résultat du dosage. La méthode la plus employée et qui fournit des résultats concordant assez bien est l'incinération à l'air libre, dans un creuset de platine ou au moufle. Lorsqu'on effectue la combustion dans la bombe, on obtient toujours quelques centièmes de cendres de moins que dans le creuset [1]. Si l'on opère dans un creuset et qu'on ait affaire à un charbon gras, on doit commencer par volatiliser les produits gazeux en chauffant au début sur une petite flamme. Sans cette précaution, il se forme du coke dont la combustion est pénible. Les lignites sont agglomérés en pastilles avant d'être incinérés ; on peut aussi utiliser le résidu de l'essai pour coke, ce qui évite deux pesées. Pour s'assurer que la combustion est complète, on humecte les cendres avec de l'alcool que l'on enflamme, puis on calcine de nouveau pendant quelques instants.

[1] H. Langbein, *Z. angew. Ch.*, 1900, p. 1132.

Carbone et hydrogène. — La méthode d'analyse élémentaire par combustion dans un tube ouvert rempli d'oxyde de cuivre est si connue que nous croyons inutile de la décrire ici. Pour absorber les produits formés par le soufre contenu dans le charbon, on introduit dans le tube, en avant de l'oxyde de cuivre, une couche de chromate de plomb de 3 à 4 centimètres de longueur. La combustion est effectuée à la façon ordinaire dans un courant d'oxygène. L'eau est absorbée par des fragments de pierre ponce imbibés d'acide sulfurique et l'acide carbonique par de la chaux sodée. Comme grille à combustion, il est avantageux de se servir d'un modèle permettant d'effectuer deux opérations simultanément.

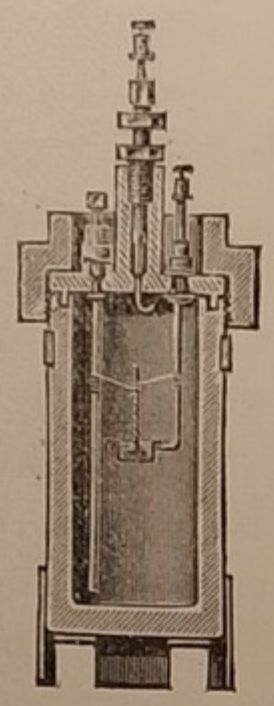

Fig. 3.—Bombe spéciale pour l'analyse élémentaire des charbons.

La figure 2 indique la construction d'une grille de ce genre, établie selon nos indications, et qui nous donne toute satisfaction depuis plusieurs années d'emploi journalier[1]. La partie antérieure du tube, dans laquelle se trouvent les nacelles, est chauffée régulièrement par six brûleurs Bunsen munis d'un couronnement portant une fente transversale, tandis que la portion qui renferme le chromate de plomb et l'oxyde de cuivre est chauffée par un tube portant deux rangées de trous (visible au bas de la figure).

Dennstedt[2] se sert de quartz platiné au lieu d'oxyde de cuivre et dose simultanément le soufre volatilisable dans le courant d'oxygène, en l'absorbant par du peroxyde de plomb. Nous devons renvoyer à l'original pour les particularités de sa méthode.

Un procédé très commode est celui qui consiste à effectuer l'analyse élémentaire au moyen d'une bombe ; on construit pour cela de petites bombes spéciales[3] qui peuvent contenir environ 2 litres d'oxygène sous pression de 25 atmosphères. On peut y brûler 0,4 à 0,5 gr. de charbon.

Lorsque la combustion est terminée, on fait passer les gaz dans des appareils ordinaires à absorption, puis on entraîne le gaz carbonique qui reste en aspirant à travers tout l'appareil de l'air séché et débarrassé de son gaz carbonique. L'air entre par une valve spéciale dont l'appareil est muni. L'eau formée par la combustion est déterminée par pesée directe de la bombe, avant et après l'expérience. On se sert pour cela d'une balance spéciale permettant de peser 2 à 3 kgr. au milligramme près. Il faut tenir compte de l'acide azotique formé par combustion de l'azote contenu dans l'oxygène comprimé industriel, de l'acide sulfurique provenant du soufre du charbon et du fait que la proportion de cendres résiduelles ne concorde pas avec celles qu'on obtient par incinération dans un creuset. Des résultats obtenus, il faut encore retrancher l'eau et le gaz carbonique contenus dans l'oxygène employé et ceux qui sont formés

[1] Construite par la maison Franz Hugershoff, de Leipzig.
[2] *Chem. Ztg.*, 1905, p. 52 ; *Journ. f. Gasbel.*, 1906, p. 45.
[3] Construites par F. Sartorius, Gœttingue.

par la combustion du cordon d'allumage. On a proposé[1] de chasser l'eau formée par la combustion dans la bombe en chauffant celle-ci à 105° ; ce procédé n'est pas exact en raison des acides simultanément produits[2].

Dosage du soufre. — Le soufre mis en liberté pendant la combustion joue seul un rôle lorsque le charbon est employé au chauffage. La méthode de SAUER[3] consiste à doser ce soufre libre en brûlant le charbon dans un courant d'oxygène ; on opère dans un tube à combustion contenant des fragments de platine. Les produits de la combustion sont recueillis dans un tube rempli d'acide chlorhydrique bromé ou d'eau oxygénée. Nous avons déjà vu que DENNSTEDT dose le soufre libre au cours de l'analyse élémentaire, en l'absorbant par du peroxyde de plomb.

Il est évident que l'on ne saurait conclure de ces essais de combustion dans l'oxygène pur que le charbon fournira autant de soufre libre par combustion dans un foyer, quelles que soient les conditions de cette combustion. On peut déterminer plus exactement le soufre mis en liberté pendant la combustion en dosant le soufre total et le soufre restant dans les cendres. Pour ce dernier dosage, on ne doit pas employer les cendres obtenues au laboratoire par incinération au moufle ou dans un creuset. Il faut opérer sur des cendres laissées par la combustion du charbon dans un foyer industriel, car il peut exister de grandes différences entre les cendres obtenues au creuset ou les autres. C'est ainsi que lorsqu'on incinère dans un creuset des briquettes préparées avec une addition de chaux, la totalité du soufre est fixé par les cendres tandis qu'il n'en est nullement ainsi lorsque les briquettes sont brûlées dans un foyer. Une partie du soufre est mise en liberté dans ce dernier cas, comme le montrent l'analyse directe des produits gazeux de la combustion et le contrôle effectué en analysant les cendres résiduelles. La dénomination de *soufre libre* est donc à considérer comme peu précise.

Il existe diverses méthodes pour le dosage du soufre total. La plus usitée est celle d'ESCHKA[4].

On mélange intimement, à l'aide d'une baguette de verre et dans un creuset de platine 0,5 à 1 gr. de charbon finement pulvérisé avec une fois et demie son poids d'un mélange intime de deux parties de magnésie calcinée et une partie de carbonate de sodium anhydre. Le creuset ouvert et maintenu dans une position inclinée est chauffé de façon à ne porter au rouge que sa partie inférieure. Le contenu du creuset doit être en même temps protégé contre l'accès des produits de la combustion du gaz d'éclairage. On facilite la combustion en remuant souvent le mélange à l'aide d'un gros fil de platine ; elle n'exige guère plus d'une heure. ESCHKA recommande de chauffer encore le mélange refroidi pendant 5 à 10 minutes avec 0,5 à 1 gr. d'azotate d'ammonium, le creuset étant muni de son

[1] K. KROEKER, *Zeitschr. f. Zucker*, XCVI, 177.
[2] W. HEMPEL, *Z. angew. Ch.*, 1896, p. 350 ; H. LANGBEIN, *ibid*, 1900, p. 1230.
[3] *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XII, 32 (1873) ; voy. aussi A. GRITTNER, *ibid.*, 1892, p. 170.
[4] *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIII, 344.

couvercle. Cette opération a pour but de transformer les sulfures et sulfites en sulfates. Il est encore préférable d'opérer comme suit : la masse calcinée est traitée par l'eau chaude dans un gobelet de verre, puis on ajoute de l'eau de brome jusqu'à ce que le liquide soit faiblement coloré en jaune, on fait bouillir, on décante sur un filtre, puis on lave à l'eau chaude. La solution aqueuse est acidulée par l'acide chlorhydrique, mise à bouillir pour chasser le brome, puis précipitée par le chlorure de baryum. Pour protéger sûrement le mélange de magnésie et de carbonate de sodium de l'action des produits de la combustion du gaz, lesquels renferment toujours de l'acide sulfureux, on peut le chauffer avec du charbon dans un tube en verre peu fusible [1].

Avec la méthode d'Eschka, on n'est nullement certain que les charbons riches en gaz ne perdent pas de soufre sous forme de combinaisons gazeuses. Il paraît plus sûr d'effectuer la combustion du charbon dans une bombe remplie d'oxygène à 25 atmosphères. Sous cette pression, lorsque la chaleur de combustion est suffisante, la totalité du soufre du charbon est transformée en acide sulfurique [2]. Le dosage se rattache à la détermination du pouvoir calorifique et sera décrit plus loin. Lorsqu'on n'a pas de bombe à sa disposition, on peut, suivant Hempel [3], effectuer la même opération avec un flacon en verre de 10 litres de capacité environ.

On a aussi proposé d'effectuer le dosage du soufre total en brûlant le charbon avec du peroxyde de sodium dans une cartouche fermée [4], mais il n'est pas toujours possible de réaliser une combustion complète en opérant ainsi.

La méthode de Brunck [5] consiste à chauffer le charbon avec un mélange de deux parties d'oxyde de cobalt et une partie de carbonate de sodium, le tout étant placé dans une nacelle et introduit dans un tube à combustion, dans lequel circule un courant d'oxygène. Elle paraît être très satisfaisante.

Pour doser le soufre dans les cendres, le plus simple procédé est celui de Grittner [6]. On humecte 1 gr. de cendres avec de l'eau de brome, on ajoute 100 cm³ d'acide chlorhydrique, puis on évapore au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne reste plus que 10 cm³ environ de liquide. La solution chlorhydrique est séparée de l'insoluble par filtration, celui-ci est bien lavé, la liqueur est concentrée à 100 cm³, puis on y précipite le fer et l'alumine par la méthode de Lunge. La solution chauffée est additionnée d'un faible excès d'ammoniaque. Dès que le précipité est rassemblé, on filtre et lave jusqu'à disparition de la réaction de l'acide sulfurique. La liqueur

[1] C. Bender, *Zeitsch. f. angew. Chem.*, 1905, p. 293. Une autre disposition protectrice a été recommandée par O. Pfeiffer, *Chem. Ztg.*, XXVIII, 38.

[2] H. Langbein, *Zeitsch. f. angew. Chem.*, 1900, p. 1232.

[3] *Gasanalytische Methoden*, 3e édit., 1900, p. 397 ; voir aussi E. Graefe, *Zeitsch. f. angew. Chem.*, 1904, p. 616.

[4] F. Konek, *Zeitsch. f. angew. Chem.*, 1903, p. 516 ; C. Sandstrom, *J. Amer. Chem. Soc.*, XXV, 184.

[5] *Zeitsch. f. angew. Chem.*, 1905, n° 39.

[6] *Zeitsch. f. ang. Chem.*, 1892, p. 171.

filtrée est acidulée par l'acide chlorhydrique, puis l'acide sulfurique est précipité par le chlorure de baryum.

Schwackhöfer [1] dose l'acide sulfurique dans les cendres en les désagrégeant par le carbonate sodico-potassique, après avoir séparé la silice, le fer et l'alumine.

Azote. — On dose l'azote dans les combustibles à l'aide de la méthode de Kjeldahl. Dans un ballon rond, on fait bouillir 0,8 à 1 gr. de charbon finement pulvérisé avec 20 cm³ d'acide sulfurique concentré renfermant 200 gr. par litre d'anhydride phosphorique, en ajoutant environ 1 gr. de mercure. Le chauffage est continué jusqu'à disparition des dernières particules noires. On peut abréger l'opération en ajoutant 15 à 18 gr. de sulfate de potassium, comme l'a proposé Gunning [2]. Lorsque la décomposition est terminée, on fait passer le contenu du ballon refroidi dans une fiole d'Erlenmeyer de 500 cm³ de capacité ; on ajoute 100 cm³ environ de lessive de soude à 32° Baumé (exempte d'azote) et 25 cm³ environ de sulfure de potassium (solution à 40 gr. par litre), puis enfin quelques fragments de zinc grenaillé. On distille l'ammoniaque mise en liberté et on la recueille dans l'acide sulfurique décinormal. L'excès d'acide est ensuite titré par la soude décinormale ou l'eau de baryte en se servant d'acide rosolique ou de rouge Congo comme indicateur.

Phosphore. — La proportion de phosphore contenue dans les charbons joue un rôle dans la fabrication de l'acier. On dose le plus souvent cet élément dans les cendres, car l'extraction des charbons pauvres en cendres par l'acide chlorhydrique serait trop mal commode. On dose l'acide phosphorique pondéralement par le procédé à l'acide molybdique [3]. On fait digérer longuement au bain-marie, dans une capsule en porcelaine, 1 à 2 gr. de cendres avec de l'acide chlorhydrique, puis on évapore à sec. Le résidu obtenu est humecté avec de l'acide chlorhydrique et abandonné pendant quelque temps ; on le reprend ensuite par 100 à 150 cm³ d'eau froide, on chauffe au bain-marie, laisse reposer et filtre. La solution chlorhydrique est évaporée presque à sec, puis additionnée d'acide azotique à plusieurs reprises. Finalement, on reprend par l'eau additionnée d'acide azotique et on précipite par la solution molybdique.

Détermination du rendement en coke. (Essai pour coke). — La manière dont se comportent les combustibles lorsqu'on les chauffe à l'abri de l'air dans un creuset fermé sert notamment à caractériser les houilles, mais elle fournit aussi des indications sur la nature de la matière charbonneuse dans le cas des lignites. Chaque pays a adopté des dispositions spéciales pour cet essai ; c'est la méthode de Muck [4] qui est la plus répandue, mais on emploie aussi depuis quelque temps l'essai de gonflement dit de Bochum (*Blaehprobe*) [5].

[1] *Die Kohlen Oesterreich-Ungarns*, 1893, p. 23.
[2] *Zeitsch. f. anal. Chem.*, XXVIII, 188 (1899).
[3] En ce qui concerne les conditions dans lesquelles on doit opérer, voy. Hundeshagen, *Zeitsch. f. anal. Chem.*, XXVIII, 141 (1899).
[4] Muck, *Chemie der Steinkohle*, 2e édit., 1891, p. 9.
[5] E. J. Constam et Rougeot, *Zeitsch. angew. Chem.*, 1904, p. 739 ; voir aussi

La méthode de Muck s'applique comme suit : on chauffe 1 gr. de charbon finement pulvérisé dans un creuset en platine taré ayant au moins trois centimètres de hauteur et muni d'un couvercle fermant exactement ; on se sert pour cela d'un bec de Bunsen, dont la flamme ne doit pas avoir moins de 18 cm. de hauteur. On continue à chauffer jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz combustibles entre les bords du creuset et le couvercle, puis on laisse refroidir et on pèse. Tout l'essai est terminé en quelques minutes. Il est à remarquer que le creuset de platine doit être supporté par un triangle en fil de platine mince, que son fond doit se trouver à 3 cm. de l'ouverture du brûleur et que la flamme doit avoir au moins 18 centimètres de hauteur. D'après Constam et Rougeot, le diamètre du fond du creuset doit avoir au moins 22 mm. et sa hauteur doit être de 35 mm.

Dans la méthode de *Bochum*, on éloigne le fond du creuset de 6 cm. de l'ouverture du brûleur et on emploie un couvercle percé en son centre d'un trou de 2 mm. de diamètre. Cette méthode ne peut être employée pour les lignites, tandis que la méthode de Muck donne des résultats concordants même avec ceux-ci, notamment lorsqu'on emploie le charbon sous forme de pastilles comprimées et qu'on s'assure que le creuset est à l'abri des courants d'air. Le mieux est de laisser refroidir dans une atmosphère de gaz carbonique, dans le cas d'un lignite. En retranchant la proportion de cendres du rendement en coke, on obtient ce que l'on dénomme le *carbone fixe*. Si l'on ajoute à celui-ci la proportion d'eau hygroscopique et de cendres et qu'on retranche le tout de 100, on obtient comme reste les *matières volatiles*. Ce dernier nombre fournit une indication sur le rendement du charbon en gaz. L'ensemble de ces essais constitue l'analyse immédiate. Comme il n'est pas tenu compte du rendement en goudron et de l'eau formée pendant la distillation aux dépens de la substance du charbon, les matières volatiles ne correspondent pas exactement au rendement en gaz.

Détermination des propriétés physiques des combustibles. — *Densité.* — Le procédé le plus simple pour la détermination de la densité consiste à opérer avec un picnomètre en se servant d'alcool de poids spécifique connu. L'alcool humecte plus facilement la poudre de charbon que l'eau et il évite qu'elle ne surnage. Le calcul s'effectue à l'aide de la formule suivante :

$$S = \frac{P}{P + p - p'} \times \delta$$

dans laquelle P représente le poids de l'échantillon de charbon, p le poids du picnomètre rempli d'alcool, p' le poids du picnomètre rempli d'alcool et de charbon et enfin δ la densité de l'alcool.

Porosité. — Le pouvoir d'absorption pour l'eau (pouvoir d'imbibition) est intéressant à connaître pour plusieurs combustibles, notamment pour le coke ; il fournit une indication directe sur la porosité dont il dépend.

O. Pfeiffer, *Journ. f. Gasbel.*, 1905, p. 713 ; C. Bender, *Zeitsch. f. angew. Chem.*, 1906, p. 183, s'élève contre l'emploi général de cette méthode.

On détermine la quantité d'eau qu'un poids connu de coke absorbe lorsqu'on le fait bouillir pendant longtemps avec de l'eau. On peut déterminer plus exactement la porosité en prenant la densité du combustible une fois sous forme de poudre et une autre fois en fragments [1].

Cohésion. — Pour obtenir des chiffres comparables indiquant le degré de cohésion des fragments de charbon, on doit opérer dans des conditions toujours identiques à elles-mêmes. Dans les marines française et allemande [2], on opère comme suit : une quantité convenable de charbon à essayer est concassée en fragments pesant de 200 à 500 gr., puis tamisée sur une grille métallique de 1 m. 75 de longueur et 1 mètre de largeur dont les mailles carrées ont 30 millimètres de côté. Le tamis est incliné de façon à faire un angle de 40° avec l'horizontale et tout le charbon est introduit à sa partie supérieure, de manière à rouler sur toute sa longueur. Ce qui tombe à travers le tamis est rejeté.

On introduit 50 kg. de morceaux ainsi tamisés dans un cylindre en tôle de 1 m. 15 de longueur et 0 m. 80 de diamètre. Ce cylindre est mobile à l'aide d'une manivelle et peut tourner sur deux tourillons placés à ses extrémités. Il est muni d'une porte à glissières servant à introduire le charbon et renferme à l'intérieur trois cloisons de 0 m. 16 de largeur, fixées suivant des génératrices du cylindre et perpendiculaires à sa paroi. La porte étant refermée, on fait faire lentement à l'appareil 50 tours, ce qui exige 2 minutes environ, on retire ensuite le charbon, plus ou moins divisé par ce traitement, puis on le fait rouler de nouveau sur le tamis incliné déjà décrit Le poids des fragments qui ne traversent pas les mailles, rapporté à 100 kg. de charbon employé, donne le chiffre exprimant la cohésion. L'essai est répété trois fois, puis on prend la moyenne des résultats qui concordent généralement très bien. La marine allemande exige une cohésion d'au moins 40 o/o.

Résistance à l'eau. — Pour les briquettes fabriquées avec un agglomérant organique ou minéral, autre que le brai, il est important de s'assurer de leur résistance à l'humidité. On place les briquettes dans l'eau puis on détermine l'augmentation de poids qu'elles ont subie au bout d'un certain temps. Une briquette doit supporter un séjour dans l'eau d'au moins 6 heures sans perdre de sa résistance [3].

Résistance à la rupture et au choc. — La solidité des briquettes est indiquée par leur résistance à la rupture et au choc, que l'on peut mesurer au moyen d'appareils spéciaux [4]. Pour la première détermination, on pose la briquette sur deux couteaux extrêmes puis on exerce une pression, de bas en haut, à l'aide d'un couteau intermédiaire dirigé dans le sens du petit axe de la briquette. La pression exercée par la presse hydrau-

[1] Voir W. Thoerner, *Chem. Ztg.*, 1905, p. 744.

[2] Compte rendu des essais comparatifs effectués dans les chantiers de Wilhemhaven, Kiel et Dantzig, Berlin, 1895, p. 3 ; E. Preissig, *Presskohlenindustrie*, Fribourg, 1887, p. 35.

[3] E. Preissig soumet à un essai de ce genre les briquettes agglomérées avec de la mélasse, *Die Presskohlenindustrie*, Freiberg, 1887, p. 38.

[4] *Deutschlands Braunkohle*, par E. Hotop et H. Wiesenthal, Berlin, 1902, p. 13.

lique au moment de la rupture est indiquée par une colonne de mercure. Pour déterminer la résistance au choc, on emploie l'appareil à chute de Martens [1]. La briquette étant placée sur une couche de sable, on laisse tomber sur elle un poids de différentes hauteurs. La méthode de détermination de la cohésion peut aussi être appliquée aux briquettes.

Analyse des cendres. — La composition des cendres est intéressante à connaître pour l'industrie métallurgique, la céramique, la fabrication du coke et pour connaître la manière dont elles se comportent sur la grille des foyers. Les cendres composées principalement de silice et d'alumine ne se scorifient pas sur la grille, c'est-à-dire ne forment pas de masse vitrifiée fondue (mâchefer), dont l'élimination est toujours pénible. Ce phénomène ne se manifeste qu'avec les charbons dont les cendres contiennent une certaine quantité d'oxyde de fer et surtout beaucoup de chaux, à côté de la silice et de l'alumine [2].

L'analyse des cendres s'effectue à l'aide des méthodes employées pour les silicates.

Les essais spéciaux des lignites servant à la fabrication de la paraffine, au point de vue de leur rendement en goudron, et des charbons à gaz seront décrits respectivement aux chapitres *Huiles minérales* et *Gaz d'éclairage*.

Détermination du pouvoir calorifique des combustibles. — Le pouvoir calorifique d'un combustible est le nombre qui indique combien de calories fournit un kilogramme de combustible, lorsqu'on le brûle à la température ordinaire, en le transformant sans aucune perte en gaz carbonique, acide sulfureux et vapeur d'eau. La calorie est la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température de 1 kilogramme d'eau [3].

Ce pouvoir calorifique théorique joue un rôle essentiel dans l'emploi des combustibles industriels, comme nous l'avons déjà indiqué au début de ce chapitre. L'usage d'exiger la garantie d'un pouvoir calorifique déterminé est déjà adopté par les gros consommateurs de charbon et il est à souhaiter que cette exigence se répande de plus en plus dans l'industrie. Il est évident que le pouvoir calorifique à exiger doit varier suivant la nature du charbon et c'est aux producteurs qu'il appartient de se renseigner suffisamment sur le charbon qu'ils extraient. La méthode généralement adoptée aujourd'hui pour la détermination du pouvoir calorifique est celle de la bombe calorimétrique, qui surpasse toutes les autres au point de vue de l'exactitude. Par suite, nous ne dirons que quelques mots des autres méthodes.

Calcul du pouvoir calorifique à l'aide des données de l'analyse élémentaire. — La chaleur de combustion d'un composé

[1] E. Hotop et H. Wiesenthal, *loc. cit.*, p. 25.
[2] F. Muck, *Chemie der Steinkohle*, 1891, p. 99
[3] La *petite calorie*, dont il est fait fréquemment usage dans ce qui suit, est la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température de 1 gramme d'eau.

chimique, c'est-à-dire la quantité de chaleur qu'il fournit par sa combustion complète avec production d'acide carbonique gazeux et d'eau liquide, dépend en première ligne de sa composition, c'est-à-dire des proportions respectives de carbone, d'hydrogène, d'azote, de soufre, d'oxygène, etc., qu'il renferme. Mais cette constante dépend aussi de la façon dont ces éléments sont chimiquement liés les uns aux autres. Si nous considérons de près le processus de la combustion, nous pouvons supposer qu'il se décompose en plusieurs phases; tout corps solide est formé d'agrégations de molécules qui doivent être d'abord décomposées en molécules; les molécules sont ensuite transformées en gaz, qui sont eux-mêmes scindés en atomes. Les atomes libres de carbone, d'hydrogène, etc., se combinent alors avec l'oxygène pour donner des composés gazeux. La quantité de chaleur développée par la combustion est donc égale à l'absorption de chaleur nécessaire pour la décomposition des aggrégats, augmentée de la chaleur de combinaison avec l'oxygène des atomes libres. Cette dernière grandeur est constante pour chaque élément et positive, tandis que le travail nécessaire pour la destruction des molécules varie naturellement suivant leur constitution. S'il n'en était pas ainsi, les modifications allotropiques d'un même élément devraient posséder toutes la même chaleur de combustion, ce qui n'est pas le cas. C'est ainsi que le carbone à l'état de diamant fournit 7.859 calories, à l'état de graphite 7.901 et à l'état de charbon de bois 8.137 calories par gramme De plus, des corps isomères devraient posséder la même chaleur de combustion, ce qui n'est pas non plus le cas. C'est ainsi que la sarcosine, $C^3H^7AzO^2$, donne 4.505 calories tandis que l'alanine isomère ne donne que 4. 355 calories; en outre, la benzophénonoxime, $C^{13}H^{11}AzO$, donne 8.207 calories, la benzanilide isomère 7.996 calories seulement; l'hydrazobenzène, $C^{12}H^{12}Az^2$, 8.685 calories; la benzidine isomère 8.477 calories. L'explication des différences de constitution qui causent ces variations nous conduirait trop loin et les exemples cités suffisent à montrer qu'il n'est pas possible de calculer simplement la chaleur de combustion en se basant sur la composition centésimale. Il faut remarquer tout d'abord qu'on ne sait même pas quels chiffres doivent être adoptés pour la chaleur de combustion du carbone et de l'hydrogène. Dans les combustibles, on n'a pas affaire à du carbone à l'état de diamant, de graphite ou de charbon de bois mais à du carbone combiné à du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène, etc. Dans le cas de l'hydrogène, on ne peut déterminer expérimentalement que la chaleur de combustion de l'élément gazeux. Les combustibles contiennent la substance primitive du bois à des états de condensation plus ou moins avancés; plus ils contiennent d'oxygène, et plus la décomposition de la molécule est facile. On ne peut donc pas s'attendre à ce qu'une seule formule établie empiriquement puisse s'appliquer à des combustibles de constitutions aussi diverses que le bois, la tourbe, la lignite, la houille et l'anthracite.

A l'époque où les méthodes calorimétriques étaient encore considérées comme peu pratiques, les techniciens se sont mis d'accord pour adopter

une formule conventionnelle qui est encore aujourd'hui souvent employée. Cette formule admet le chiffre arrondi de 8.100 calories pour la chaleur de combustion du carbone du charbon de bois, 29.000 pour celle de l'hydrogène gazeux avec formation de vapeur d'eau et 2.500 pour celle du soufre. On suppose en outre que l'oxygène contenu dans le combustible est déjà combiné avec de l'hydrogène pour former de l'eau que l'on désigne sous le nom d'eau chimiquement combinée, par opposition à l'eau hygroscopique, dont on retranche également la chaleur de vaporisation.

La formule est la suivante :

$$Hw = \frac{8.100\,C + 29.000\,(H - 1/8\,O) + 2.500\,S - 600\,W}{100}.$$

C représente le carbone, H l'hydrogène, O l'oxygène, S le soufre et W l'eau hygroscopique, le tout en pour cent.

On doit considérer comme un fait fortuit que cette formule, dont les chiffres sont arbitraires et les suppositions toutes gratuites, fournisse souvent des valeurs approximatives utilisables pour les houilles. Pour les autres combustibles, les différences sont généralement plus grandes. Les écarts fréquents existant dans les teneurs en carbone, en hydrogène et en soufre trouvées par deux analyses élémentaires exactes et bien conduites peuvent occasionner des différences de 100 à 150 calories dans l'application de la formule[1].

Un exemple montrera le mode de calcul. Une houille saxonne a fourni les chiffres suivants :

Carbone	72,03
Hydrogène	4,94
Soufre	0,96
Oxygène (azote compris)	8,80
Eau hygroscopique	4,32
Cendres	8,95
	100,00

En appliquant la formule conventionnelle on obtient :

$$\begin{aligned} 72{,}03 \times 81{,}00 &= 5.834{,}43 \\ 4{,}94 - \frac{8{,}80}{8} = 3{,}84 \times 290{,}00 &= 1.113{,}60 \\ 0{,}96 \times 25{,}00 &= 24{,}00 \\ \hline & \ 6.972{,}03 \\ -4{,}32 \times 6{,}00 &= 25{,}92 \\ \hline & \ 6.946{,}11 \end{aligned}$$

Le pouvoir calorifique ainsi calculé est donc 6.946 calories ; calorimétriquement, on a trouvé 6.979 calories.

Le calcul du pouvoir calorifique de la houille en tenant compte du rendement en coke et en se servant de facteurs variables pour le carbone fixe

[1] Bunte, *Resultate der Heizversuchsstation München*, 1882, p. 10.

et les matières volatiles paraît sans intérêt, car les facteurs n'ont toujours qu'une valeur limitée.

Détermination directe du pouvoir calorifique. — Le pouvoir calorifique théorique d'un combustible ne peut être déterminé avec certitude que par un essai en petit dans une installation idéale réalisant une combustion parfaite. Les causes d'erreurs inhérentes aux essais en grand fait sur des chaudières à vapeur sont les suivantes : 1° pertes par la cheminée ; les produits de la combustion doivent nécessairement s'échapper de la cheminée avec une température élevée ; 2° pertes par combustion incomplète ; formation d'oxyde de carbone, de noir de fumée et présence de charbon cokifié et non brûlé dans les cendres ; 3° pertes par rayonnement des chaudières et de la maçonnerie. Les pertes dues aux deux premières causes peuvent seules être déterminées. La perte par rayonnement n'est nullement constante et ne peut être mesurée. Une cause d'erreur qui tend à faire paraître le pouvoir calorifique plus élevé qu'il n'est en réalité, c'est l'entraînement d'eau par la vapeur[1]. En opérant en grand, on n'obtient que le pouvoir calorifique pratique, lequel dépend de l'installation employée. A l'époque où les méthodes calorimétriques étaient peu développées, on a cherché à déterminer le pouvoir calorifique théorique en faisant des essais de vaporisation au moyen de petites chaudières à vapeur et en déterminant aussi exactement que possible toutes les causes d'erreur. C'est ainsi que la station d'essais de chauffage créée à Munich en 1877 par l'Association polytechnique a déterminé, sous la direction de Bunte, le pouvoir calorifique de toute une série de charbons, en se servant d'une installation de chaudières construite comme un grand calorimètre. Les chiffres ainsi obtenus coïncident d'une façon satisfaisante avec les valeurs établies au laboratoire par la méthode calorimétrique.

Les anciennes méthodes calorimétriques consistent presque toutes à brûler le corps à examiner dans un courant d'oxygène, à la température ordinaire, en opérant dans une petite chambre à combustion plongée dans un calorimètre. Les produits gazeux de la combustion sont astreints à passer dans un long serpentin disposé autour de la chambre à combustion, de façon à abandonner toute leur chaleur. On détermine en outre leur teneur en vapeur d'eau et en produits incomplètement brûlés. Ces méthodes étaient très compliquées et, bien qu'elles aient été appliquées avec une exactitude scientifique, elles n'ont jamais conduit à des résultats exacts. Les méthodes consistant à mélanger le combustible avec un corps cédant facilement de l'oxygène, tel que le chlorate de potassium et le bioxyde de manganèse, et à le brûler dans une cartouche ouverte n'ont pas eu plus de succès[2]. La méthode la plus appropriée aux déterminations

[1] Pour sa détermination voir Parnicke, *Appareillage mécanique des industries chimiques*, p. 69-72, trad. par Em. Campagne, 1906.

[2] Cette méthode a été reprise aux Etats-Unis il y a quelques années. Parr a brûlé un certain nombre de houilles, dans une cartouche fermée, par le peroxyde de sodium ; par comparaison avec la combustion dans la bombe, il a établi empiriquement que 73 o/o seulement de la chaleur dégagée sont dus à la combustion et que 27 o/o proviennent de la combinaison de Na^2O^2 avec les produits de la combustion.

scientifiques et techniques est la combustion dans un appareil clos sous une pression de 25 atmosphères ; ce procédé, indiqué par BERTHELOT et

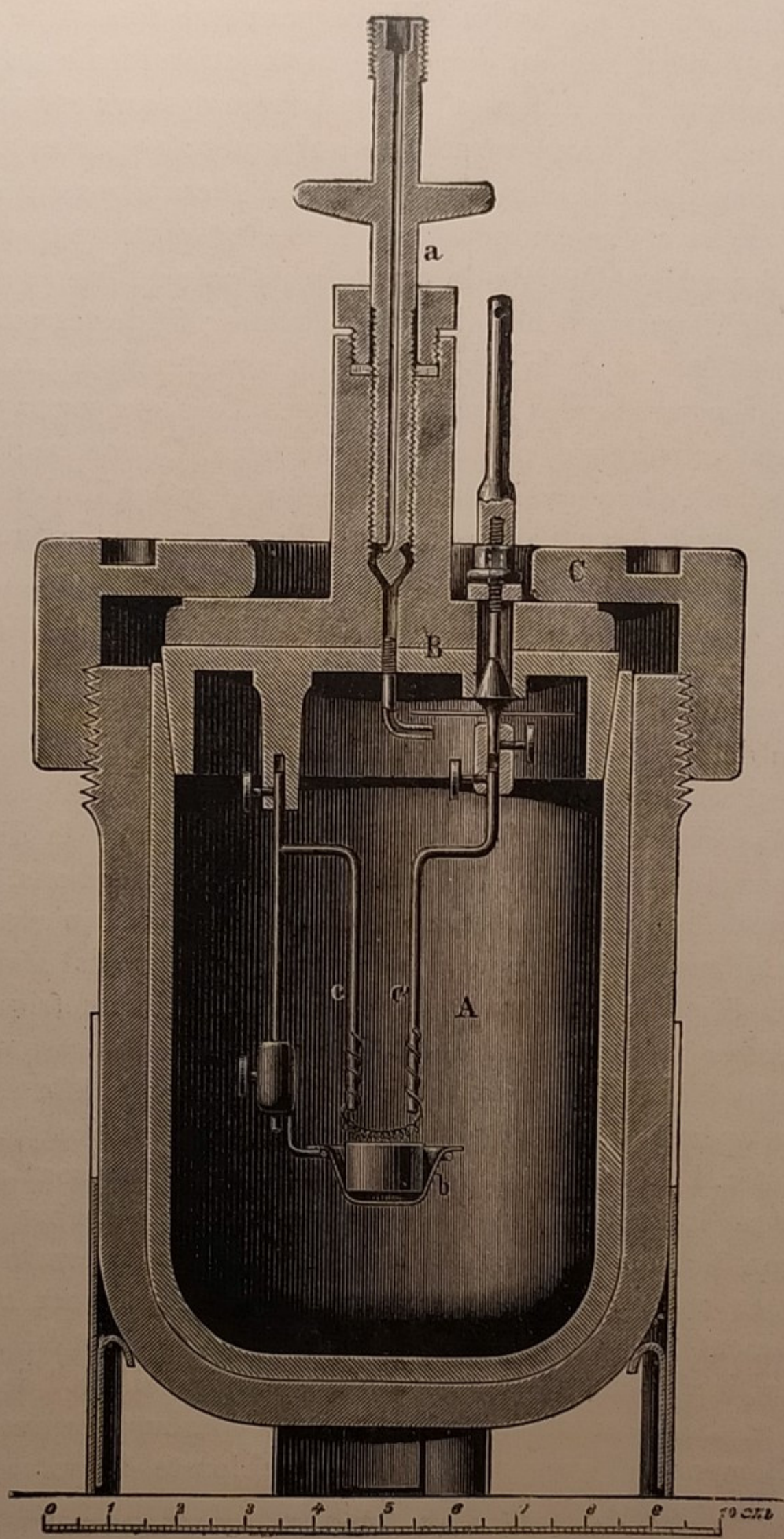

Fig. 4. — Bombe calorimétrique de Berthelot.

VIEILLE il y a une vingtaine d'années, est dénommé méthode de la bombe calorimétrique. Il permet d'effectuer rapidement et exactement la com-

Trois essais ont été faits sur cette question dans le laboratoire de LUNGE, à Zurich ; d'après le premier (*Z. angew. Ch.*, 1901, p. 793), 11 charbons essayés sans aucune addition ont donné des résultats concordants. D'après le second, on voit que 14 char-

bustion complète des corps solides, liquides ou gazeux. La figure 4 rend compte de la construction de la bombe de BERTHELOT.

Lors de la combustion de la substance placée dans une petite capsule de platine, il se forme de l'acide azotique aux dépens de l'azote que contient toujours l'oxygène comprimé du commerce[1]. Lorsque la substance renferme du soufre ou du chlore, il se forme encore de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique. Comme ces acides attaqueraient les parois intérieures de la bombe qui est en acier, on est obligé de la munir d'un revêtement résistant aux acides. La bombe de BERTHELOT est revêtue intérieurement d'une forte chemise en platine tandis que la partie inférieure du couvercle, qui est conique et rodée sur la bombe elle-même, est en platine massif. Le poids total de platine employé étant de 1.300 gr., le prix de la bombe était très élevé et elle n'était accessible qu'aux établissements scientifiques.

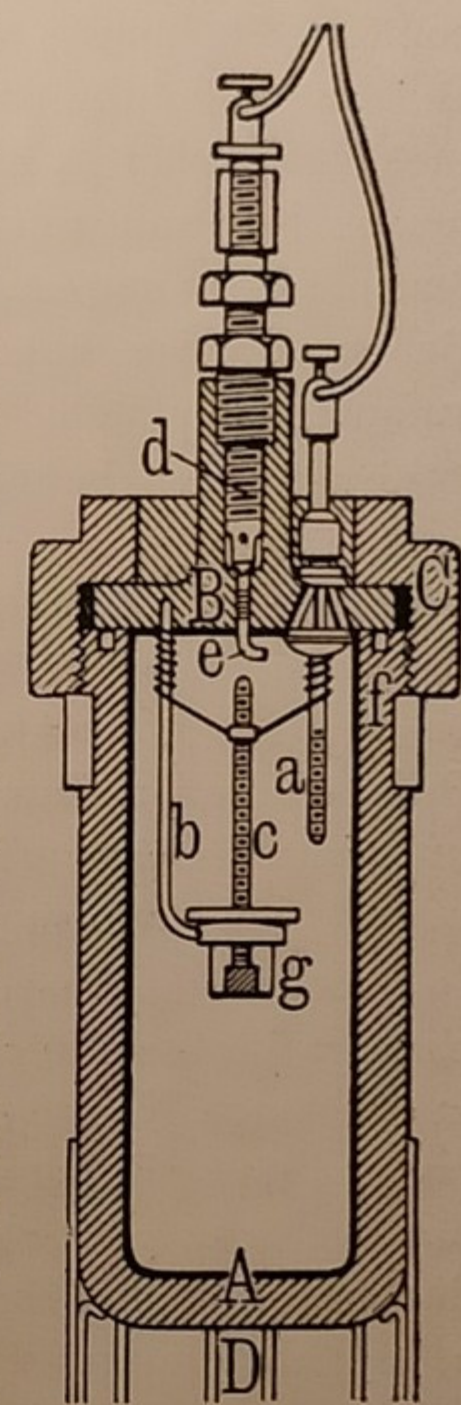

Fig. 5. — Bombe calorimétrique de Langbein.

En 1892, MAHLER, à Paris, et HEMPEL, à Dresde, ont construit en même temps une bombe simplifiée destinée aux recherches industrielles. Les bombes de MALHER sont émaillées intérieurement ; celles de HEMPEL, qui ne portaient aucun revêtement au début, sont aussi émaillées maintenant. Par la suite, on a construit d'autres modèles particuliers de bombes, également émaillées ; telle est celle de KROEKER, qui peut servir à d'autres applications analytiques et qui porte une valve particulière servant à faire passer un courant d'air.

La couche d'émail est malheureusement assez fragile ; une fois qu'elle a été détruite en un point, lors de la combustion explosive d'une substance projetée sur la paroi, la destruction se poursuit ensuite rapidement. Certains émaux ne résistent même pas aux acides et chaque combustion en enlève un peu. Cette considération nous a conduit

bons ont donné des résultats différant des chiffres exacts d'une quantité s'élevant jusqu'à 12,3 o/o, malgré l'addition d'acide tartrique et de persulfate (*Z. angew. Ch.*, 1903, p. 911, C. OFFERHAUS). On a par suite proposé de se servir de coefficients variables, dont l'emploi nécessite la connaissance préalable de la chaleur de combustion du charbon à essayer. Enfin, le troisième essai (Dissertation de H. GROSSMANN Zürich, 1905, *Z. angew. Ch.*, 1905, p. 1249) démontre que tous les résultats antérieurs étaient faux, rejette complètement la méthode pour les lignites et limite son emploi aux houilles. Il démontre qu'un seul et même charbon peut fournir des différences s'élevant jusqu'à 18,5 o/o, suivant la teneur en oxygène actif du peroxyde de sodium employé. Dans ces conditions, il est certain que personne ne s'avisera d'employer cette méthode rendant tout contrôle impossible, malgré sa simplicité apparente.

[1] [Ceci n'est vrai que pour l'oxygène extrait de l'air, mais non pour celui qu'on obtient par électrolyse de l'eau. La combustion de l'azote que contiennent presque toutes les houilles fournit également de l'acide azotique].

à étudier une bombe revêtue intérieurement d'une mince feuille de platine. Ce problème a été résolu avec l'aide de la maison F. Hugershoff (Leipzig) et avec la collaboration de W. C. Heraeus (Hanau).

La bombe représentée par la figure 5 est revêtue intérieurement d'une couche de platine pesant 90 gr. ; nous nous servons journellement depuis cinq ans d'une bombe semblable et le revêtement de platine n'a pas encore souffert. La bombe se compose de quatre parties, comme celle de Berthelot : la bombe proprement dite A, le couvercle B, l'écrou de fermeture C et le pied D. Le joint entre le couvercle et la bombe est obtenu au moyen d'un anneau de plomb, comme dans le modèle de Malher. Cette fermeture est nettement préférable au joint conique rodé de la bombe de Berthelot, car dans celle-ci le couvercle s'enfonce de plus en plus en refoulant le platine.

Le serrage de la bombe dans un étau en vue de la fermer entraîne souvent sa déformation ; c'est pour éviter cela que notre modèle porte une couronne dentée au-dessous du pas de vis extérieur. On introduit la bombe dans une pièce de métal portant une ouverture de forme correspondant à la couronne et dans lequel elle est maintenue dans une position invariable. Puis, au moyen d'une clef à écrou dont l'ouverture correspond exactement aux six pans ménagés sur l'écrou de serrage C, on applique exactement le couvercle sur l'anneau de plomb placé dans la rainure *f*.

Le couvercle B porte deux tiges *a* et *b*, la première est isolée dans son passage à travers le couvercle et l'autre porte la petite capsule contenant la substance. Nous avons évité tout emploi de vis de platine qui se comportent mal à l'usage. L'isolement de *a* est encore protégé par une feuille de mica et un petit couvercle de platine. L'oxygène, emprunté à un tube de gaz comprimé, est réglé au moyen du robinet à pointeau *d* ; le tube *e* est recourbé vers les parois afin d'éviter que la substance ne soit entraînée par le jet de gaz. Lorsque le manomètre indique que la pression est montée à 25 atmosphères, on interrompt l'arrivée de gaz en tournant la vis *d* dont la partie inférieure est conique. L'allumage s'effectue au moyen d'un bout de mèche que l'on fixe à un fil de platine, de 0,1 mm. de diamètre, tendu entre *a* et *b* [1]. Le courant d'une batterie de deux ou trois accumulateurs suffit pour porter le fil au rouge ; la mèche brûle et fond le fil, ce qui interrompt le passage du courant. Pour être averti que le fil a fondu, on peut intercaler une petite lampe à incandescence sur le circuit électrique ; la lampe s'illumine dès qu'on envoie le courant, pour s'éteindre dès que le fil est fondu. Pendant la combustion, la bombe est placée dans un calorimètre remplie d'eau. Cet appareil est essentiellement cons-

[1] [Il est à la fois plus commode et plus exact d'effectuer la mise en feu comme suit : on enroule en spirale serrée un bout de fil de fer très mince (0,1 mm.) sur une tige de 2 ou 3 mm. de diamètre. On allonge cette spirale en éloignant ses deux extrémités puis on glisse chacun de ces bouts sur les tiges de platine de la bombe. Il est alors facile de faire venir les spires libres du milieu en contact avec la pastille de charbon. Lorsque le courant passe, le fil de fer est porté au rouge et met le feu au charbon].

titué par un récipient cylindrique en laiton nickelé ou en nickel qui est un peu plus haut que la bombe.

Pour le protéger autant que possible contre les pertes ou les gains de chaleur par rayonnement, il est posé, comme le montre la figure 6, sur un trépied en verre ou en ébonite placé dans un second cylindre vide en laiton. Ce dernier est lui-même placé au centre d'un grand récipient en cuivre à double paroi pleine d'eau.

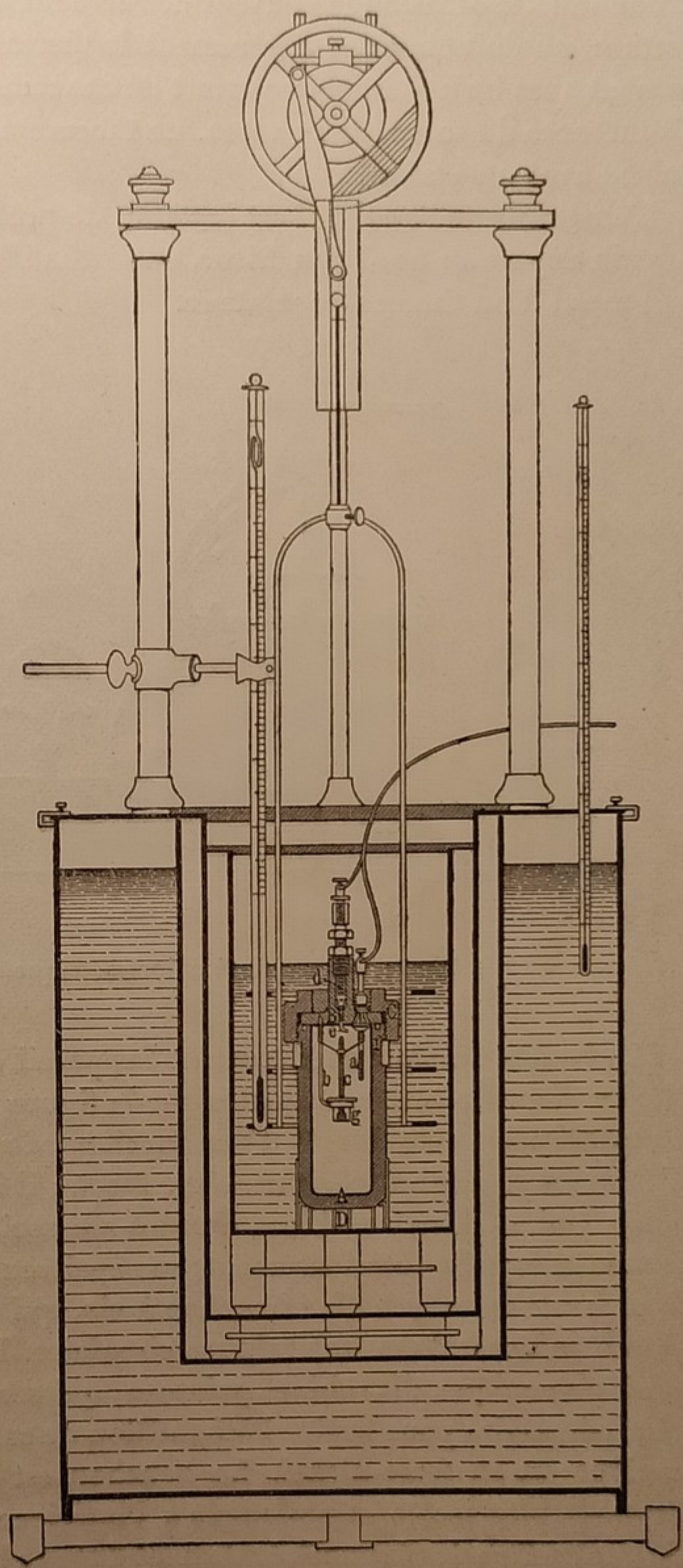

Fig. 6. — Disposition de la bombe Langbein dans le calorimètre.

Deux couvercles en ébonite ou en matière analogue protègent le calorimètre à sa partie supérieure. Pendant l'expérience, l'eau du calorimètre est régulièrement mise en mouvement au moyen d'un agitateur actionné mécaniquement (électromoteur, turbine, mouvement d'horlogerie ou moteur à air chaud). L'agitateur se compose de trois disques annulaires munis de trous et fixés à un étrier animé d'un mouvement de haut en bas et vice versa. Les deux disques supérieurs portent une encoche pour le passage du thermomètre. Il suffit que l'agitateur fasse 60 mouvements de va-et-vient par minute. Un agitateur en forme de moulinet ne présente aucun avantage. On emploie de préférence un thermomètre de Beckmann divisé en centièmes de degré, lequel présente l'avantage de pouvoir être réglé pour diverses températures. En se servant d'une loupe fixée sur le thermomètre lui-même et qui se trouve par suite toujours dans une bonne

position, on peut apprécier avec sûreté le millième de degré. L'emploi d'une lunette occasionne souvent des erreurs de parallaxe ; avant chaque lecture, on doit ébranler légèrement le thermomètre en le frappant doucement avec un agitateur recouvert de caoutchouc, de façon à remédier à l'adhérence du mercure au verre. Le thermomètre est gradué par comparaison avec un étalon.

L'ensemble de l'appareil est installé, de préférence, dans un local souterrain exposé au nord ; en hiver, on le chauffe à l'aide d'un fourneau à gaz muni d'un thermo-régulateur.

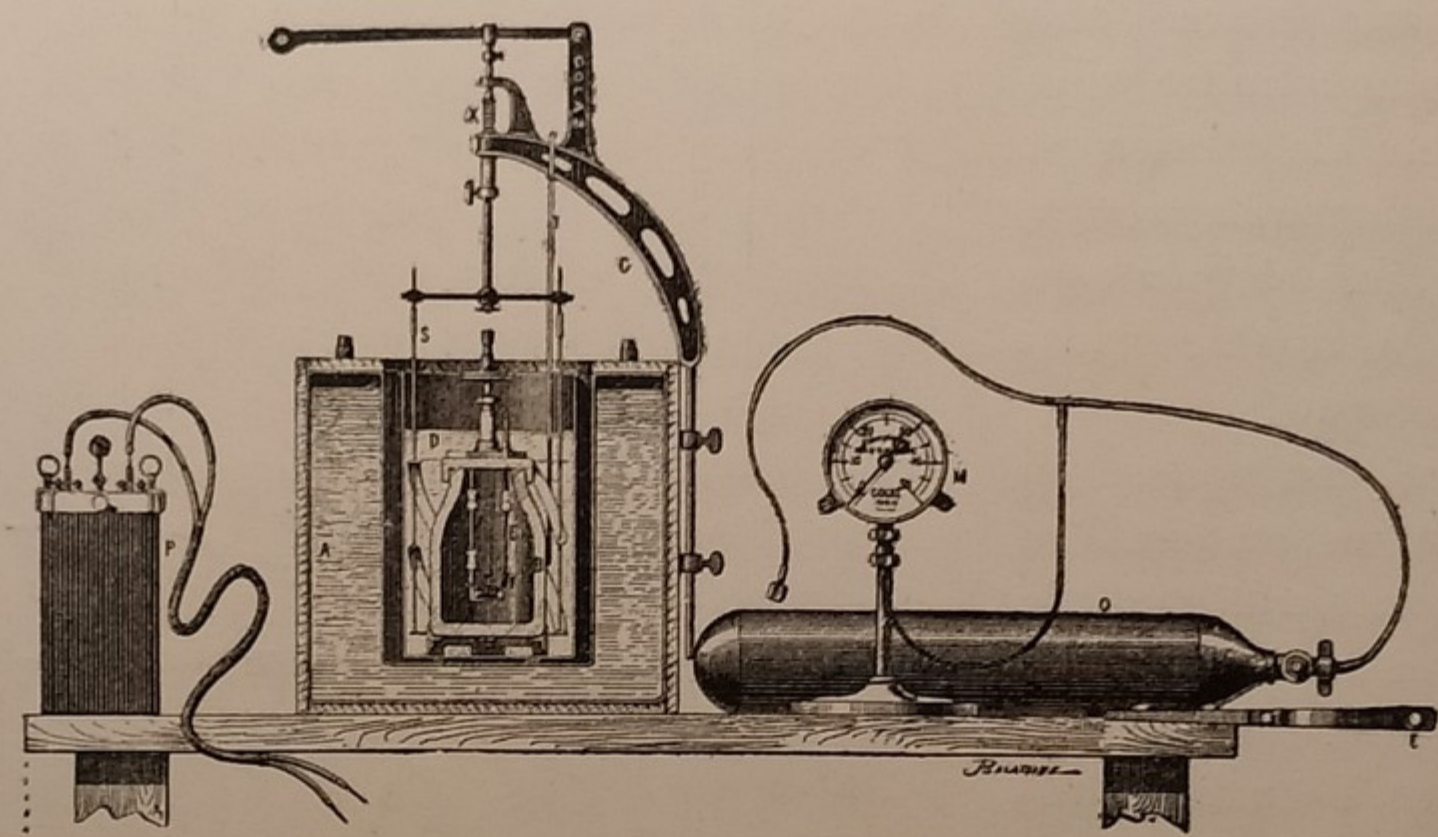

Fig. 7. — Appareil calorimétrique de P. Malher.

La bombe ou obus de Malher et l'appareil calorimétrique dans lequel elle est disposée sont représentés par la figure 7 [1]. L'appareil se compose du calorimètre avec obus B, d'une enveloppe isolatrice et d'un agitateur S. L'obus est en acier supérieur doux, forgé ; il a 654 cm³ de capacité ; son poids total est d'environ 4 kg., avec les accessoires ; il est nickelé extérieurement et émaillé intérieurement ; son épaisseur de paroi est égale à 8 mm. Il est fermé au moyen d'un bouchon à vis, qui vient serrer une bague de plomb enfoncée dans une rainure circulaire. Le bouchon porte un robinet à vis conique, dit robinet pointeau, qui sert à l'introduction de l'oxygène nécessaire pour brûler l'échantillon de combustible à essayer ; la vis conique est en ferro-nickel. Le bouchon est en outre traversé par une électrode bien isolée et prolongée à l'intérieur par une tige de platine E. Une autre tige de platine F, également fixée au bouchon soutient la capsule plate, où l'on place l'échantillon de combustible. On enflamme ce dernier en le mettant en contact avec une petite spirale en fil de fer F et qui joue le rôle d'amorce. T est un thermomètre, K le mécanisme de l'agitateur, dont A est le support et L le levier ; M est un manomètre, O un réservoir contenant de l'oxygène sous pression, P le générateur d'électri-

[1] P. Malher, *Etudes sur les combustibles, solides, liquides et gazeux*, Paris, 1903.

cité (pile au bichromate de 10 volts et 2 ampères environ) et C est le dispositif pour la combustion des liquides].

Valeur en eau de l'appareil. — L'unité de chaleur choisie est, comme nous l'avons vu, la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température d'un kilogramme d'eau. Mais, dans toutes les opérations calorimétriques, la chaleur n'est pas seulement cédée à l'eau, mais aussi à toutes les parties métalliques de l'appareil, au thermomètre, etc. Comme la chaleur spécifique des différents corps est très diverse, on doit connaître la quantité d'eau correspondant aux parties métalliques ou autres de l'appareil calorimétrique. Cette grandeur est la valeur en eau de l'appareil ; il est visible qu'elle doit être déterminée avec la plus grande précision, sous peine d'affecter d'une erreur constante toutes les déterminations faites avec l'appareil. Il existe plusieurs méthodes pour la détermination de cette valeur.

1° La détermination par le calcul, en tenant compte de la chaleur spécifique des métaux et matériaux employés, n'est pas suffisamment exacte. D'une part, il serait nécessaire de déterminer la chaleur spécifique de l'acier ou du fer coulé sur un échantillon de la même qualité. D'autre part, le poids total de l'agitateur et du calorimètre n'entre pas tout entier en ligne de compte.

Enfin, ce calcul n'est pas en rapport avec l'emploi de la bombe ou le dégagement de la chaleur dans celle-ci, il ne tient pas compte du moment d'inertie de la bombe.

2° La méthode des mélanges est d'une application difficile pour cette détermination ; elle ne fournit de résultats satisfaisants qu'en opérant successivement avec les différentes parties : bombe, calorimètre et agitateur [1].

3° Dans la méthode qui consiste à brûler d'égales quantités de substances dans le calorimètre plus ou moins rempli d'eau, de faibles erreurs de lecture modifient fortement le résultat du calcul, qui s'effectue par la formule suivante :

$$K = \frac{w'.t' - w.t}{t - t'}$$

w et w' sont les quantités d'eau employées, t et t' les températures correspondantes.

Deux expériences effectuées avec la même quantité d'anhydride phtalique ont donné, par exemple pour $w = 1.800$ et $w' = 2.500$; $t = 2.392$; $t' = 1.818$. D'où l'on tire :

$$K = \frac{2500 \times 1,818 - 1800 \times 2,392}{2,392 - 1,818} = 417,1$$

Si l'on opère avec des quantités de substances différentes, la formule devient [2] :

$$K = \frac{w'pt' - wp't}{p't - pt'}$$

[1] F. Stohmann, C. Kleber et H. Langbein. *J. f. prakt. Ch.*, XXXIX, 524 (1889).
[2] H. Langbein, *Z. angew. Ch.*, 1896, p. 491.

w, t et w', t', ont la même signification que dans la formule précédente, p et p' désignent les quantités de substance.

Nous reprendrons comme exemple l'anhydride phtalique, comme tout à l'heure Deux expériences ont été faites dans lesquelles on avait :

$w = 1800$	$w' = 2500$
$p = 1,0121$	$p' = 1,0343$
$t = 2,421$	$t' = 1,8804$

Dans ce cas, on calcule $K = 417,2$.

Le calorimètre de la bombe de Berthelot, avec laquelle ces expériences ont été effectuées, permet sans inconvénient de diminuer de 700 grammes la quantité normale d'eau. Il suffit que l'écrou de fermeture C soit juste couvert d'eau.

Ces deux formules ne se prêtent pas particulièrement à l'obtention d'un résultat exact ; cependant, les essais de ce genre sont très utiles comme contrôle.

4° Comme l'on dispose aujourd'hui d'un grand nombre de substances chimiquement définies dont la chaleur de combustion est établie avec une exactitude suffisante, la méthode la plus commode consiste à brûler quelques-unes de ces substances dans l'appareil et à calculer son équivalent en eau au moyen de leur chaleur de combustion. La formule à employer est la suivante :

$$K = \frac{Vw}{t} - w$$

Dans cette formule, Vw est la chaleur de combustion de la substance employée, y compris l'effet calorifique dû à l'allumage et à la formation d'acide azotique, t est l'élévation de température corrigée, w le poids d'eau contenu dans l'appareil.

Exemple :

Substance normale employée : camphre (1 gr. = 9291, cal. 6) :

a) Effet calorifique pour 1 gr. 0001 de camphre = 9292,5 cal.
» » allumage 22,3 »
» » acide azotique formé 12,0 »
$Vw =$ 9326,8 cal.

$w = 2160$; $t = 3°,7194$

$$K = \frac{9326,8}{3,7194} - 2160 = 347,6$$

b) Effet calorifique pour 1 gr. 0020 de camphre = 9310,2 cal.
» » allumage 20,3 »
» » acide azotique formé 12,0 »
$Vw =$ 9342,5 cal.

$w = 2160$; $t = 3°7258$

$$K = \frac{9342,5}{3,7258} - 2160 = 347,5$$

Pour des étalonnages de ce genre, on emploie au moins trois substan-

ces différentes possédant des chaleurs de combustion plus ou moins élevées. Tels sont, par exemple, l'acide benzoïque 6322 cal. 3, la caféïne 5231 cal. 4, le camphre 9291 cal. 6, la benzoïne 7883 cal. 4, l'acide hippurique 5668 cal. 2, le saccharose 3955 cal. 2.

Le tableau suivant (page 60) reproduit les résultats d'étalonnages de ce genre effectués par nous sur une bombe de MALHER [1].

5. Depuis quelque temps, l'Institut impérial physico-technique de Charlottenbourg près Berlin, effectue aussi cet étalonnage par voie électrique [2]. La méthode employée consiste à enrouler en spirale, sur la surface cylindrique extérieure de la bombe, une mince bande isolée de *constantan* [3], dans laquelle on fait passer un courant électrique pendant une ou plusieurs minutes. La quantité maximum d'énergie à employer est d'environ 6000 calories-grammes. Le chiffre servant à transformer par le calcul les watt-secondes en calories-grammes n'est pas encore définitivement établi [4].

Les bombes sont aussi éprouvées à la pression par le même établissement. Le certificat d'essai, établi à la suite de ces épreuves, est rédigé comme suit :

Certificat d'essai

PTR II 30/1904

D'un calorimètre construit par LANGBEIN *et* HUGGERSHOF

Le calorimètre se compose d'une bombe en acier revêtue intérieurement de platine, d'un support, d'un couvercle et d'un écrou de fermeture. Il est accompagné d'un récipient calorimétrique, d'un agitateur et d'un thermomètre de BECKMANN PTR, 24069.

I. — La bombe a résisté à une pression intérieure de 300 atmosphères prolongée pendant longtemps.

II. — La valeur en eau du système (bombe, récipient calorimétrique, agitateur, thermomètre et 2.200 gr. d'eau) a été trouvée égale à 10.899 watt-secondes par degré, soit 2605 calories (1 watt-seconde = 0,239 cal.).

III. — La valeur en eau de la bombe seule (composée de la bombe proprement dite, du support, du couvercle avec l'écrou de fermeture et des bornes), l'ensemble plongeant dans l'eau et étant recouvert d'une couche de

[1] *Ber. d. Koenigl. sächs. Ges. d. Wissensch.*, 1893, p. 604.

[2] W. JAEGER et A.-v. STEINWEHR. *Werh. d. physik. Ges.*, V, 50 (1903).

[3] Alliage de manganèse dont la résistance électrique varie très peu avec la température.

[4] W. JAEGER et H.-v. STEINWEHR, *Z. f. physik. Ch.*, 1905. p. 164. En se servant du nombre 1 watt seconde = 0,2394 cal. qui est trop élevé de 2,5 pour mille environ, E. FISCHER et FR. WREDE (*Sitzungsber. d. Königl. preuss. Akad. d. Wissensch*, 1904, XX) ont obtenu des valeurs plus élevées que celles que BERTHELOT, C. KLEBER, LANGBEIN et autres avaient établies antérieurement. La bombe de KRÖKER, de FISCHER et WREDE n'a été étalonnée que par cette méthode.

Exemples de déterminations de la valeur en eau d'une bombe Malher.

Nos	Substance	Chaleur dégagée dans le calorimètre				Elévation de température t	$\frac{Vw}{t}$	Quantité d'eau employée w	Valeur en eau de l'appareil $\frac{Vw}{t} - w$
		Par la substance	Par le fil de fer	Par l'acide azotique produit	Total Vw				
		cal.	cal.	cal.	cal.	°C	cal.	gr.	gr.
	Acide hippurique (1 gr. = 5668,2 cal.)								
1	1,0143 gr.	5749,3	14,6	19,6	5783,5	2,0441	2829,4	2391,0	438,4
2	0,9537 »	5405,8	14,6	18,3	5438,7	1,9230	2828,2	2391,0	437,2
3	0,9469 »	5367,2	14,6	17,4	5399,2	1,9084	2829,2	2391,0	438,2
	Camphre (1 gr. = 9291,6 cal.)								
4	0,9302 gr.	8643,0	14,6	21,8	8679,4	3,0673	2829,6	2391,0	438,6
5	0,9408 »	8741,5	7,3	21,4	8770,2	3,1020	2827,3	2391,0	436,3
6	0,9354 »	8691,4	7,3	21,6	8720,3	3,0865	2825,2	2391,0	434,2
	Saccharose (1 gr. = 3955,2 cal.)								
7	0,9997 gr.	3954,0	7,3	11,5	3972,8	1,4048	2828,0	2391,0	437,0
8	1,1128 »	4401,3	7,3	12,0	4420,6	1,5639	2826,6	2391,0	435,6
	Acide benzoïque (1 gr. = 6322,1 cal.)								
9	1,0996 gr.	6933,0	7,3	14,3	6954,6	2,4623	2824,4	2391,0	433,4
10	1,0585 »	6692,2	7,3	15,4	6714,9	2,3730	2829,7	2391,0	438,7
11	0,9830 »	6214,8	7,3	15,0	6237,1	2,2052	2828,3	2391,0	437,3

Exemples de déterminations de la valeur en eau d'une bombe Malher.

Nos	Substance	Chaleur dégagée dans le calorimètre				Elévation de température t	$\frac{Vw}{t}$	Quantité d'eau employée w	Valeur en eau de l'appareil $\frac{Vw}{t} - w$
		Par la substance	Par le fil de fer	Par l'acide azotique produit	Total Vw				
		cal.	cal.	cal.	cal.	°C	cal.	gr.	gr.
	Acide hippurique (1 gr. = 5668,2 cal.)								
1	1,0143 gr.	5749,3	14,6	19,6	5783,5	2,0441	2829,4	2391,0	438,4
2	0,9537 »	5405,8	14,6	18,3	5438,7	1,9230	2828,2	2391,0	437,2
3	0,9469 »	5367,2	14,6	17,4	5399,2	1,9084	2829,2	2391,0	438,2
	Camphre (1 gr. = 9291,6 cal.)								
4	0,9302 gr.	8643,0	14,6	21,8	8679,4	3,0673	2829,6	2391,0	438,6
5	0,9408 »	8741,5	7,3	21,4	8770,2	3,1020	2827,3	2391,0	436,3
6	0,9354 »	8691,4	7,3	21,6	8720,3	3,0865	2825,2	2391,0	434,2
	Saccharose (1 gr. = 3955,2 cal.)								
7	0,9997 gr.	3954,0	7,3	11,5	3972,8	1,4048	2828,0	2391,0	437,0
8	1,1128 »	4401,3	7,3	12,0	4420,6	1,5639	2826,6	2391,0	435,6
	Acide benzoïque (1 gr. = 6322,1 cal.)								
9	1,0996 gr.	6933,0	7,3	14,3	6954,6	2,4623	2824,4	2391,0	433,4
10	1,0585 »	6692,2	7,3	15,4	6714,9	2,3730	2829,7	2391,0	438,7
11	0,9830 »	6214,8	7,3	15,0	6237,1	2,2052	2828,3	2391,0	437,3

2 mm. au-dessus de l'arête de l'écrou, s'élève à 1372 watt-secondes par degré = 328 calories.

Comme attestation des essais effectués, la bombe a été fermée par un plomb ; ses différentes parties, y compris le récipient calorimétrique et l'agitateur, ont été marquées d'un sceau portant PTR II 30, un aigle et le millésime de l'année.

Charlottenbourg, le 12 décembre 1904.

Institut impérial physico-technique. Section II,
Signé : Hagen.

Pour effectuer une combustion, on procède comme suit : on pèse à peu près 1 gr. de charbon sur un trébuchet, puis on l'agglomère en pastille à la presse[1]. Une très légère pression suffit pour les lignites, tandis que l'anthracite et le coke sec ne donnent pas de pastille solide. Pour cette raison, on brûle l'anthracite à l'état de poudre libre ; le coke est pesé dans un petit cornet en papier ciré dont on a déterminé la chaleur de combustion. On pèse les liquides dans une petite capsule profonde. S'ils sont facilement volatils, comme la benzine, on ferme la capsule au moyen d'un couvercle de collodion, de papier ciré ou de matière analogue que l'on enfonce solidement dans la capsule au moyen d'un anneau de platine. Les pastilles de charbon sont pesées exactement sur une balance d'analyse, dans la petite capsule en platine où doit être effectuée la combustion. On coupe 5 centimètres de mèche environ, on détermine son poids puis on la relie au fil mince de platine, de telle façon que son extrémité libre repose sur la pastille de charbon. Il n'est pas nécessaire de presser la mèche dans la pastille. On introduit dans la bombe un volume connu d'eau, puis on la ferme et on la remplit d'oxygène comprimé jusqu'à ce que le manomètre indique une pression de 25 atmosphères. La bombe est alors plongée dans le calorimètre rempli d'un poids d'eau exactement connu. On se base sur la valeur en eau des parties métalliques de l'appareil, en la complétant de manière à avoir un nombre rond pour les calculs ultérieurs. Si la valeur en eau d'une bombe de Malher a été trouvée égale à 376,6, on pèsera 2.313 gr. 4 d'eau dans le calorimètre et on introduira 10 cm³ d'eau dans la bombe, de façon que la valeur en eau de l'ensemble s'élève à 2.700 gr. Pour ne pas être obligé d'enlever l'agitateur à chaque fois et de l'essuyer soigneusement, on le tare en même temps que le calorimètre et on ajoute à la tare, qui peut être constituée par un flacon rempli de grains de plomb et bouché, le nombre de grammes dont la quantité d'eau employée dépasse 2.000 gr., c'est-à-dire, dans le cas précédent 313 gr. 4. Lors de la pesée de l'eau du calorimètre, il suffit de placer sur la balance ce flacon-tare et deux poids d'un kilogramme. Le calorimètre ayant été placé à l'intérieur du grand réservoir d'eau, on relie les bornes de la bombe à la batterie et on l'introduit dans le calorimètre. On

[1] [Pour tous les détails pratiques d'application de la méthode calorimétrique, on consultera avec fruit l'ouvrage de G. Arth, *Recueil de procédés de dosage*, pp. 39 à 58, Paris, 1897.]

met ensuite le thermomètre en place, on place les couvercles et on fait marcher l'agitateur. On agite pendant 5 minutes pour que le système se mette en équilibre de température et l'on commence les observations La température de l'eau du calorimètre doit être choisie de telle façon qu'elle soit inférieure de 1° environ à celle du local et du bain d'eau ; le thermomètre doit par suite monter lentement. Il n'est pas à recommander de prendre la température initiale plus basse, car sans cela le thermomètre accuse une forte élévation et l'état de la température au moment de l'inflammation devient incertain.

On lit la température de minute en minute et on partage l'expérience en trois phases : phase préliminaire, phase principale et phase ultérieure. Tant qu'on n'est pas habitué à la lecture du thermomètre, laquelle nécessite l'appréciation du millième de degré à l'aide de la loupe, il est à recommander de prolonger les deux phases extrêmes pendant 9 minutes chacune. Lorsqu'on possède un peu d'expérience, on peut les limiter à 6 minutes chacune. Lorsque la sixième minute est écoulée, on fait passer le courant, puis on l'interrompt dès que l'allumage est effectué. Comme l'état d'équilibre de température est généralement atteint en trois minutes, l'ensemble de l'expérience n'exige pas plus d'un quart d'heure. Le résultat des lectures sert à calculer la correction à appliquer pour tenir compte des échanges de température avec l'extérieur. L'exemple qui suit montre la façon d'effectuer ce calcul.

Substance employée : 1 gr. 0021 de houille.

Lectures de la température

	Essai préliminaire	Différences		Essai principal		Essai ultérieur	Différences
	Degrés	Degrés		Degrés		Degrés	degrés
Minute 1 τ_1	15,779		Minute 6 θ_1	15,787	Minute 10 τ'_1	18,545	
» 2 τ_2	15,780	0,001	» 7 θ_2	18,300	» 11 τ'_2	18,541	— 0,004
» 3 τ_3	15,782	0,002	» 8 θ_3	18,547	» 12 τ'_3	18,536	— 0,005
» 4 —	15,783	0,001	» 9 θ_4	18,548	» 13 —	18,532	— 0,004
» 5 —	15,785	0,002	» 10 θ_n	18,546	» 14 —	18,528	— 0,004
» 6 τ_{n2}	15,787	0,002			» 15 τ'_{n_2}	18,524	— 0,004

La formule servant à effectuer la correction de refroidissement a été établie par Regnault et Pfaundler. Voici la forme sous laquelle nous l'employons, d'accord en cela avec F. Stohmann et C. Kleber[1] :

$$\Sigma\Delta t = \frac{v - v'}{\tau' - \tau}\left(\Sigma^{22-1}\delta v + \frac{\delta n + \delta_1}{2} - n\tau\right) - (n - 1)v.$$

Dans cette formule, $v = \frac{\tau n_1 - \tau_1}{n_1 - 1}$ est la différence moyenne de tempé-

[1] *J. f. prakt. Chem.*, 1889, p. 518.

rature entre les différentes minutes de l'essai préliminaire; $v' = \frac{\tau' n_2 - \tau'_1}{n_2 - 1}$ est la même moyenne dans l'essai ultérieur; $\tau = \frac{\tau_1 + \tau_2 + \tau_3 \ldots + \tau n_1}{n_1}$ est la température moyenne de l'essai préliminaire.

Enfin, $\tau' = \frac{\tau'_1 + \tau'_2 + \tau'_3 \ldots + \tau' n_2}{n_2}$ est la température moyenne de l'essai ultérieur.

δ est la température à laquelle l'essai principal a été commencé.

n est le nombre de lectures faites pendant l'essai principal.

Dans l'exemple précédent, on a donc :

$$v = \frac{15,787 - 15,779}{5} = 0,0016. \quad v' = \frac{18,524 - 18,545}{5} = 0,0042.$$

$$\tau = 15,783. \quad \tau' = 18,534. \quad n = 5.$$

$$\Sigma^{n-1}\delta v = \delta_1 + \delta_2 + \delta_3 + \delta_4 = 71,182,$$

$$\frac{\delta_n + \delta_1}{2} = \frac{18,545 + 15,787}{2} = 17,166.$$

$$n\tau = 15,783 \times 5 = 78,915.$$

$$\Sigma\Lambda t = \frac{0,0016 - (-0,0042)}{18,534 - 15,783} (71,182 + 17,166 - 78,915) - 0,0064.$$

$$\Sigma\Lambda t = 0^0 0135.$$

L'élévation de température observée a été $18,545 - 15,787 = 2^0,758$

La correction pour le refroidissement à appliquer est de $= 0^0,0135$

Elévation de température corrigée $= 2^0,7715$

Pour les déterminations industrielles, on se sert de la formule abrégée suivante :

$$\Sigma\Lambda t = nv' + \frac{v + v'}{2}.$$

v et v' ont la même signification que ci-dessus, les élévations de température sont introduites avec un signe négatif, les diminutions avec un signe positif, comme il est d'usage d'ordinaire.

n est le nombre de minutes qu'a duré la combustion pendant l'essai principal.

Dans l'exemple précédent on a donc :

$$v = -0,0016.$$
$$v' = +0,0042.$$
$$n = 3.$$

D'où l'on tire : $\Sigma\Lambda t = 3 \times 0,0042 + \left(\frac{-0,0016 + 0,0042}{2}\right).$

$$\Sigma\Lambda t = 0,0126 + 0,0013.$$

$$\Sigma\Lambda t = 0^0,0139.$$

Cette correction concorde avec la précédente à $0^0,0005$ près; dans ce cas, la différence est donc plus faible que l'erreur de lecture.

En multipliant l'élévation de température corrigée par la valeur en eau de l'appareil, on obtient le nombre total de calories dégagées par la com-

bustion de la substance employée et de la mèche d'allumage et celle qui provient de la formation d'acide azotique.

Du nombre déterminé directement, on doit donc retrancher les valeurs correspondant à l'allumage et à l'acide azotique. Il faut encore retrancher la chaleur de vaporisation de l'eau formée par la combustion et qui a été condensée dans la bombe et transformer par le calcul l'acide sulfurique étendu formé en acide sulfureux.

Il faut effectuer en tout quatre corrections dont la valeur s'établit comme suit:

1° *Correction relative à l'allumage.* — La chaleur de combustion de la mèche d'allumage employée doit être connue. Celle dont nous nous servons fournit 3.987 calories par gramme. Si l'on en emploie 5 centimètres, par exemple, pesant 0 gr. 0050, cette correction s'élève à 19 cal. 9, Si l'on se sert de fil de fer, on calcule la correction d'après son poids sachant qu'un gramme fournit 1.601 cal. La correction s'élève à 17 cal. quand on emploie par exemple 0 m. 10 de fil de fer très fin pesant 0 gr. 0106[1].

2° *Correction relative à l'acide azotique et l'acide sulfurique.* — Lorsque l'essai est terminé, on ouvre la bombe en dévissant l'écrou C, après avoir toutefois laissé les gaz se dégager en dévissant le robinet-pointeau. Le contenu de la bombe est recueilli avec soin, on la lave à l'eau distillée, puis on chasse l'acide carbonique dissous en chauffant le liquide. Pour le titrage, on se sert d'eau de baryte décinormale, d'une solution de carbonate de sodium de titre déterminé et d'acide chlorhydrique décinormal. Il est avantageux de préparer une solution de carbonate de sodium de concentration telle que chaque centimètre cube neutralise la quantité d'acide azotique dont la formation dégage une calorie. La formation d'une molécule-gramme d'acide azotique dissous dans l'eau dégage 14 cal. 3 ; la formation d'un gramme de cet acide fournit donc :

$$\frac{14{,}3 \times 1.000}{63} = 227 \text{ cal.}$$

A une calorie correspond donc 0 gr. 004405 $HAzO^3$.

Le rapport avec le carbonate de sodium est le suivant:

$$\underset{126}{2HAzO^3} : \underset{106}{Na^2CO^3} = 0{,}004405\ HAzO^3 : 0{,}003706\ Na^2CO^3.$$

La solution dont chaque centimètre cube correspond à 1 calorie doit donc contenir 3 gr. 706 de Na^2CO^3 par litre.

Sa relation avec les autres liqueurs est :

$$10\ cm^3\ HCl\ \frac{N}{10} = 10\ cm^3\ Ba(OH)^2\ \frac{N}{10} = 14{,}3\ cm^3\ Na^2CO^3.$$

Le liquide provenant de l'opération calorimétrique est d'abord titré par l'eau de baryte en présence de phénol-phtaléine ; il se forme du sulfate et

[1] [En pratique, on coupe un grand nombre de bouts de fils de fer de même longueur, 100 par exemple, on les pèse tous ensemble puis on calcule le poids moyen de chacun d'eux et la correction à faire une fois pour toutes.]

de l'azotate de baryum. On ajoute alors un excès de solution de carbonate de sodium (20 à 30 cm^3), puis on laisse reposer pendant quelque temps. L'azotate de baryum se transforme ainsi en carbonate de baryum, qui se précipite, tandis que le sulfate de baryum n'est pas modifié. Le liquide est ensuite filtré, puis, dans la liqueur claire, on titre l'excès de carbonate de sodium par l'acide chlorhydrique, en présence d'orange de méthyle.

Comme le virage du jaune au rouge est moins net que le passage inverse, il est préférable d'ajouter un excès d'acide chlorhydrique et de titrer en retour avec le carbonate de sodium.

Cette méthode est parfaitement suffisante lorsque le dosage approximatif du soufre n'a pour but que la détermination de la correction relative à cet élément. Mais comme certains charbons renferment du chlorure de sodium provenant des eaux souterraines et que ce corps fournit de l'acide chlorhydrique pendant la combustion, il est préférable de précipiter l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, si l'on tient à doser exactement le soufre. Dans ce cas, il est nécessaire d'effectuer deux combustions ; le produit de l'une est titré, tandis que celui de l'autre est précipité à la façon ordinaire par le chlorure de baryum.

Un exemple montrera la façon d'effectuer cette correction :

On a brûlé 1 gr 0036 de charbon. La neutralisation du liquide acide a exigé 23 cm^3 3 de baryte. On a ajouté alors 20 cm^3 de carbonate de sodium et filtré. La liqueur filtrée a été additionnée de 7 cm^3 d'acide chlorhydrique, c'est à-dire d'un faible excès, dont la neutralisation a nécessité encore 1 cm^3 8 de carbonate de sodium. Comme 10 cm^3 d'acide chlorhydrique équivalent à 14 cm^3 3 de carbonate de soude, il n'y a eu en réalité que $\left(21{,}8 - \frac{14{,}3 \times 7}{10}\right) = 11$ cm^3 8 de carbonate de sodium utilisés pour la neutralisation de l'acide azotique, ce qui correspond à 11 cal. 8. Les 11 cm^3 8 de carbonate de sodium correspondent à 8 cm^3 2 de baryte (14 cm^3 3 carbonate de sodium = 10 cm^3 baryte). Sur les 23 cm^3 3 de baryte, il y a donc eu 8 cm^3 2 neutralisés par l'acide azotique et le reste $23{,}3 - 8{,}2 = 15$ cm^3 1 par l'acide sulfurique. Or 1 cm^3 de baryte correspond à 0 gr. 0016 de soufre, par suite 15 cm^3 1 à 0 gr. 02416 de soufre qui proviennent de 1 gr. 0036 de charbon. Ce dernier contient donc 2,41 o/o de soufre. Le dosage pondéral a fourni, pour 1 gr. 0016 de charbon, 0 gr. 1761 de sulfate de baryum = 2,41 o/o de soufre. Dans ce cas, les deux résultats obtenus sont identiques.

La correction pour l'acide azotique s'élève dans ce même cas à 11 cal. 8. La correction pour l'acide sulfurique se calcule comme suit : la combustion du soufre dans la bombe fournit de l'anhydride sulfurique qui se dissout dans l'eau présente et dans celle qui est formée par la combustion en donnant de l'acide sulfurique étendu. Lorsqu'on brûle le même charbon dans un foyer ordinaire, on obtient surtout de l'acide sulfureux gazeux. On doit par suite tenir compte de la chaleur de formation de l'acide sulfurique, puis de la chaleur qu'il dégage en se dissolvant dans l'eau. Le

dégagement de chaleur qui accompagne la formation d'acide sulfurique aux dépens de l'acide sulfureux s'élève à :

$$SO^2 + O + H^2O = H^2SO^4 + 54 \text{ cal. } 4.$$

Pour 1 gr. H^2SO^4, on calcule que cette valeur est de :

$$\frac{54,4 \times 1.000}{98} = 555 \text{ cal. } 1.$$

Or 1 gr. de soufre fournit 3 gr. 0625 H^2SO^4. Si un charbon renferme 1 o/o de soufre, c'est-à dire 0 gr. 01 dans 1 gr., le dégagement de chaleur correspondant à la formation de cet acide s'élève à ;

$$555,1 \times 0,030625 = 17 \text{ cal.}$$

La chaleur dégagée par dilution dans l'eau se calcule à l'aide de la formule :

$$w = \frac{17.860 \times b}{98\frac{b}{a} + 32,37},$$

a représentant la quantité d'acide sulfurique en grammes et b la quantité d'eau. Si nous avons introduit 10 cm³ d'eau dans la bombe et que nous négligions l'eau provenant de la combustion du charbon, nous avons pour 1 o/o de soufre contenu dans le charbon :

$$w = \frac{17.860 \times 10}{98\frac{10}{0,030625} + 32,37} = 5 \text{ cal. } 57.$$

On peut objecter ici qu'il est fort possible que la totalité de l'acide sulfurique ne se dilue pas dans l'eau placée au fond de la bombe. Mais l'erreur qui peut résulter de ce fait est absolument négligeable. Si nous admettons, par exemple, que l'acide sulfurique ne se dilue que dans l'eau provenant du charbon, laquelle peut peser 0 gr. 75 pour 1 gr. de charbon, dans le cas d'un lignite terreux, nous avons :

$$w = \frac{17.860 \times 0,75}{98\frac{0,75}{0,030625} + 32,37} = 5 \text{ cal. } 51.$$

Etant donnée la faible proportion de soufre renfermée dans les charbons, on peut admettre, sans erreur sensible, que la chaleur de dilution croît régulièrement avec cette proportion. Pour la réduction de l'acide sulfurique étendu en acide sulfureux gazeux, on peut donc retrancher 22 cal. 5 pour chaque centième de soufre (17 cal. pour la différence des chaleurs de formation, plus 5 cal. 5 pour la dilution de l'acide sulfurique).

3° *Correction pour la vapeur d'eau.* — En France, le *pouvoir calorifique* des combustibles est leur chaleur de combustion rapportée à la production d'eau liquide, tandis que la chaleur nécessaire à la vaporisation de l'eau formée par la combustion n'est déduite que dans le cas du calcul de l'effet utile d'un générateur de vapeur [1]. Au contraire, en Alle-

[1] Scheurer-Kestner, *Pouvoir calorifique des combustibles*, p. 243, Paris, 1896.

magne, en Autriche-Hongrie, en Suisse, etc., le pouvoir calorifique est rapporté, d'après une convention générale, à l'eau à l'état de vapeur et l'on retranche 600 calories pour chaque kilogramme d'eau.

Dans toutes les méthodes calorimétriques, l'eau provenant de la combustion est obtenue à l'état liquide, mais le pouvoir calorifique d'un combustible, qui indique la quantité de chaleur qu'il fournit par combustion, ne doit pas logiquement tenir compte de la quantité de chaleur nécessaire pour vaporiser l'eau hygroscopique ou celle qui provient de la combustion de l'hydrogène.

Comme 2 gr. d'hydrogène se combinent avec 16 gr. d'oxygène pour donner 18 gr. d'eau ou que 1 gr. d'hydrogène fournit 9 gr. d'eau, la formule de correction est ;

$$\frac{9\,H + W}{100} \,.\, 600.$$

H représentant la proportion d'hydrogène en o/o ;
W — — d'eau hygroscopique.

Pour un lignite terreux contenant 2,40 o/o d'hydrogène et 52,68 o/o d'eau hygroscopique, la valeur de la correction est de :

$$\frac{(9 \times 2{,}40) + 52{,}68}{100} \,.\, 600 = 446 \text{ calories.}$$

[E. Goutal [2] a attiré récemment l'attention sur deux causes d'erreur dans l'essai des combustibles minéraux : d'une part, les analyses sont rendues inexactes par la présence de schistes en proportions importantes dans ces combustibles, et, d'autre part, la détermination du pouvoir calorifique est faussée par l'hydrogène habituellement contenu dans l'oxygène employé, *qui est obtenu par électrolyse* [3].

Pour éviter la première cause d'erreur, Goutal commence, avant de procéder à l'analyse, par séparer les schistes en se basant sur les densités relatives du charbon pur et des matières minérales. A cet effet, il traite le combustible à l'aide d'une liqueur lourde composée d'iodure de méthylène, additionnée d'un tiers environ de son volume de benzène, et il termine par un lavage des parties séparées avec du benzène pur, qui élimine rapidement toute trace d'iodure de méthylène. Une houille ou un anthracite traité de cette manière ne subit aucune altération sensible et les résultats de l'analyse d'une houille et de la détermination de son pouvoir calorifique présentés sous la forme I, surtout lorsqu'on étudie des échantillons peu volumineux et très riches en cendre provenant de sondages, paraissent, suivant Goutal, donner des indications plus exactes et plus utiles que celles tirées de l'analyse II, faite sur le même échantillon non purifié par le mélange d'iodure de méthylène et de benzène :

[1] *Normen für Leistungsversuche an Dampfkesseln und Dampfmaschinen*, § 13.
[2] *Annales de chimie analytique*, IX, 242 (1904).
[3] [B. Lucion (*Compte rendu du quatrième Congrès international de chimie appliquée*, I, 355) avait déjà signalé cette cause d'erreur].

	I	II
Carbone fixe	83,2 o/o	56,8 o/o
Matières volatiles . . .	8,6 »	10,4 »
Cendres	8,2 »	31,9 »
Schistes séparables par l'iodure de méthylène. . .	21,7 »	
Humidité		0,9 »
Pouvoir calorifique . . .	7.949 calories	6.067 calories

Pour faire disparaître la cause d'erreur due à la présence d'hydrogène dans l'oxygène employé pour la détermination du pouvoir calorifique, il faut, après s'être assuré que l'oxygène dont on dispose renferme de l'hydrogène (dont la proportion dépasse parfois 2 o/o et est rarement au-dessous de 1 o/o), éliminer ce dernier par une combustion préalable dans un tube de cuivre chauffé au rouge sur une rampe à gaz (appareil de BERTHELOT)].

Tableau des résultats de l'examen analytique et calorimétrique.

Combustible : Briquettes de lignite.

A. — ANALYSE CHIMIQUE

1° *Composition générale.*

100 parties de briquettes de lignite renferment :

Eau hygroscopique	14,02
Cendres	5,12
Matières combustibles	80,86
	100,00

2° *Analyse élémentaire.*

100 parties de briquettes de lignite renferment :

Carbone (C)	54,24
Hydrogène (H)	3,99
Soufre (S).	0,58
Oxygène + Azote (O + Az) . .	22,05
Eau hygroscopique (W) . . .	14,02
Cendres (A)	5,12
	100,00

3° *Essai pour coke au creuset.*

Le rendement en coke s'élève à 44,58 o/o.

Les briquettes de lignite contiennent par suite :

Carbone fixe	39,46
Matières volatiles	41,40
Eau hygroscopique.	14,02
Cendres	5.12
	100,00

B. — Essai calorimétrique.

La détermination du pouvoir calorifique au moyen de la bombe calorimétrique a donné :

	I	II
Poids de combustible brûlé.	1 gr. 0033	0 gr. 9905
Poids d'eau dans le calorimètre et la bombe . .	2.186 gr. 1	
Valeur en eau de la bombe, etc	413 » 9	
Valeur en eau de l'ensemble (W).	2.600 gr. »	
Elévation de température observée	1°9972	1°9743
Correction pour le refroidissement (T). . . .	0°0035	0°0025
Elévation réelle de température	2°0007	1°9768
Dégagement de chaleur observé (W. T).	5.201 cal. 8	5.139 cal. 7
Correction pour { Allumage . . 18 cal. 3 ; Acide azotique. 18 » » }	36 cal. 3	{ 24 cal. 3 ; 18 » » } 42 cal. 3
Chaleur de combustion du poids du combustible employé	5.165 cal. 5	5.097 cal. 4
Chaleur de combustion par gramme.	5.148 » »	5.146 » »
Moyenne	5.147 cal.	
1 gr. de briquette donnant 0 gr. 4980 d'eau ; la correction pour la vapeur d'eau est de.	299 cal. »	312 » »
Correction pour l'acide sulfurique dilué, réduit en acide sulfureux gazeux. .	13 » »	
Pouvoir calorifique par gramme . .		4.835 calories-grammes.

Pouvoir calorifique : 1 kg. de briquettes de lignite fournit 4.835 Calories.

Pouvoir de vaporisation [1] : 1 kg. de briquettes de lignite transforme théoriquement 7 kg. 59 d'eau à 0° en vapeur à 100°.

[1] Pour le calcul du pouvoir de vaporisation, on admet que la transformation d'un gr. d'eau à 0° en vapeur à 100° exige 637 calories.

C. — Valeurs comparatives

1° *Composition de la matière combustible ou charbon pur.*

100 parties de charbon pur contiennent :

Carbone	67,08
Hydrogène	4,93
Soufre	0,82
Oxygène et azote.	27,27
	100,00

2° *Hydrogène disponible.*

Pour 1.000 parties de carbone, le calcul indique :

Hydrogène total	74
L'oxygène présent peut en fixer . .	51
Il reste donc en hydrogène disponible	23

3° *Rendement en coke.*

Pour 100 parties de charbon pur, le calcul indique :

Carbone fixe	48,80
Matières volatiles	51,20
	100,00

93. . . . . 87. 82

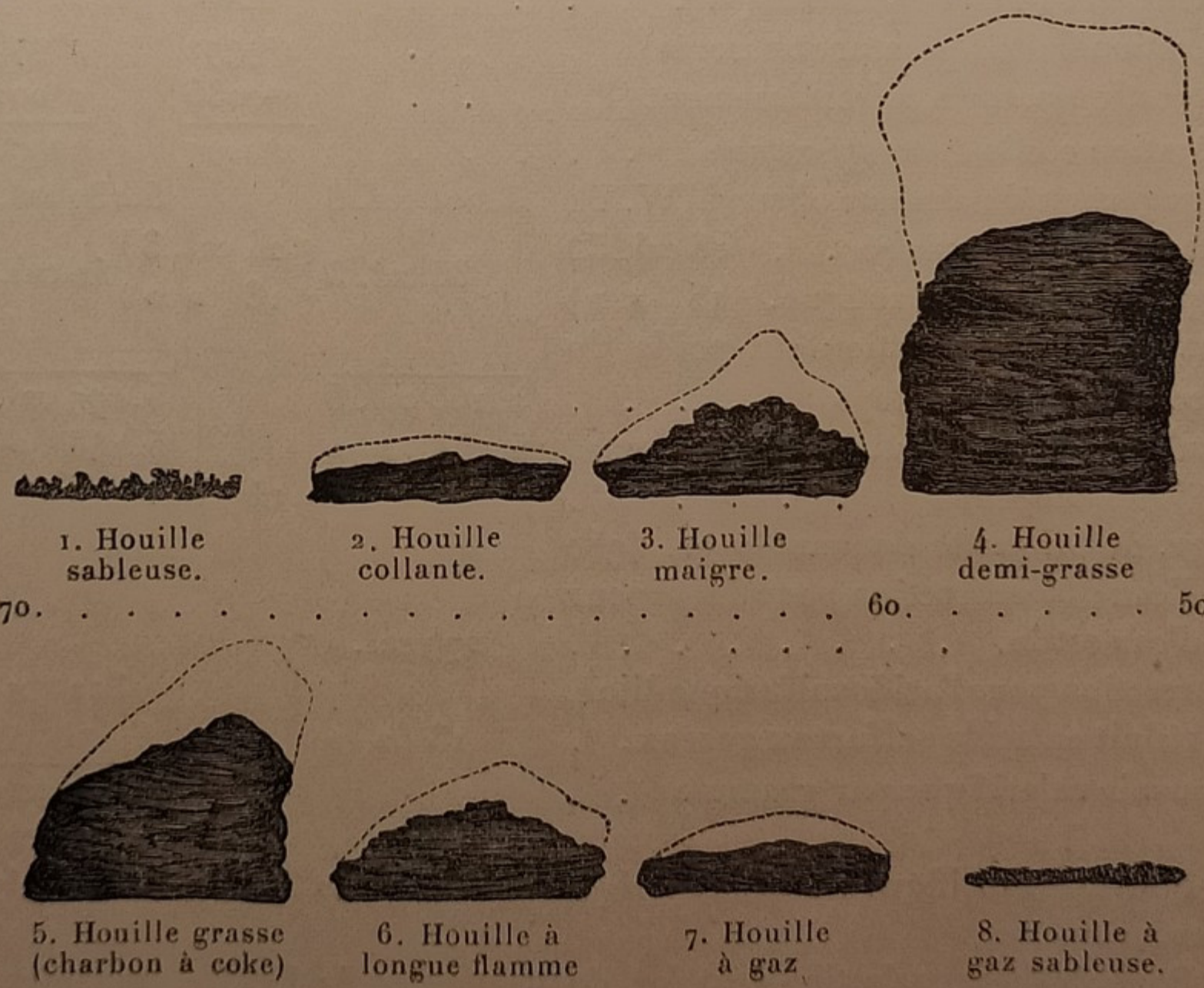

Fig. 8. — Aspect caractéristique du résidu de coke laissé dans le creuset par les différentes espèces de houille de la Westphalie[1].

[1] Muck, *Chemie der Steinkohle*, p. 31.

Classification des houilles d'après leur rendement en coke

Houilles types

Nos	Types de houilles	Composition élémentaire de charbon pur %	Valeur du rapport $\frac{O}{H}$	Rendement en coke %	Aspect du coke	Poids spécifique de la houille
I	Houille sèche à longue flamme (charbon sableux)	C 75—80 H 5,5— 4,5 O 19,5—15,0	4—3	50—60	Pulvérulent ou tout au plus fritté	1,25
II	Houille grasse à longue flamme (charbon à gaz)	C 80—85 H 5,8— 5,0 O 14,2—10,2	3—2	60—68	Fondu mais très poreux	1,28—1,30
III	Houille grasse (Houille maréchale)	C 84—89 H 5,5— 5,0 O 11 — 5,0	2—1	68—74	Fondu, parfois moyennement compact	1,30
IV	Houille grasse à courte flamme (charbon à coke)	C 88—91 H 5,5 4,5 O 6,8— 5,5	1	74,82	Fondu, très compact, peu poreux	1,30—1,35
V	Houille maigre à courte flamme (Anthracite)	C 90—93 H 4,5— 3,5 O 5,5— 3,5	1	82,92	Fritté ou pulvérulent	1,35—1,41

La figure 8 représente l'aspect caractéristique du résidu de coke laissé dans le creuset par les différentes espèces de houille de la Westphalie.

4° *Chaleur de combustion.*

(Rapportée à l'eau liquide, à l'acide carbonique gazeux et à la transformation du soufre en acide sulfureux).

La chaleur de combustion de la substance anhydre est de 5.971 cal.

La chaleur de combustion de la substance combustible ou charbon pur est de. . . . . 6.349 cal,

---

Dans le cas des combustibles renfermant une forte proportion d'eau et que l'on examine après les avoir fait sécher à l'air, tous les résultats obtenus doivent être rapportés à la proportion d'eau qu'ils contenaient pri-

Composition et pouvoir calorifique des combustibles [1].

COMBUSTIBLES	COMPOSITION DES COMBUSTIBLES BRUTS			VALEURS RAPPORTÉES AU CHARBON PUR, C'EST-A-DIRE AU COMBUSTIBLE EXEMPT D'HUMIDITÉ ET DE CENDRE		
	Eau p. 100	Cendres p. 100	Pouvoir calorifique calories	Carbone p. 100	Hydrogène p. 100	Chaleur de combustion calories
A. — Combustibles solides.						
Bois (sec)	7—22	0,3—1,2	3400—4100	50—52	5,9—6,4	4700—5100
Tourbe (séchée à l'air)	14—29	1—8	3000—4800	55—63	5,3—6,1	5300—6100
Lignite terreux et lignite commun :						
Royaume et province de Saxe	42—56	2—10	2000—3200	63—73	4,7—7,3	6000—7700
Niederlausitz	46—58	2—7	1800—2500	64—68	4,5—5,3	6000—6500
Briquettes :						
Royaume et province de Saxe	11—18	7—11	4500—5300	67—71	5,3—6,3	6400—7200
Niederlausitz	11—17	4—8	4300—5000	65—67	5,0—5,4	6100—6400
Lignites de Bohême :						
Lignite	35—45	3—10	3200—3800	71—73	5,2—6,0	6900—7400
Ordinaire	18—36	2—8	4000—5600	71—78	5,4—7,4	7100—7900
Meilleures sortes, à cassure brillante et charbon à gaz	5—18	3—10	5500—7200	76—78	7,3—8,8	8300—8700
Houilles :						
Saxe	6—15	2—8	5900—7400	78—85	0,4—5,8	7900—8400
Silésie	2—6	2—8	6600—7600	79—88	4,3—5,5	7900—8300
Bassin de la Rhur	1—4	2—8	7300—8000	82—89	4,3—5,4	8400—8700
Bassin de la Saar	1—4	3—10	6500—7600	81—84	5,1—5,6	8000—8400
Angleterre	1—9	2—12	6800—8200	79—87	4,3—5,8	7700—8700
Anthracite	1—3	3—8	7500—8100	89—94	3,0—4,7	8300—8700
Coke (séché à l'air)	1—5	6—12	6700—7400	93—96	0,4—1,2	7800—8200
B. — Combustibles liquides.						
Alcool	0,876—0,816	—	5700—6300	52	13	6400—7000
Alcool carburé	0,759—0,795	—	7560—8150	64—69	12—14	8200—8900
Benzène	0,716	—	10360	85	15	11157
Pétrole	0,789—0,796	—	10300—10330	82—85	12—15	11070—11100
Huile solaire	0,825	—	10000	85,5	12,3	10650
Huile de paraffine	0,880—0,920	—	9800—9840	85,5	11,3	10450

[1] D'après H. Langbein, *Die Auswahl der Kohlen für Mitteldeutschland*, p. 9. Leipzig, 1905.

Composition et pouvoir calorifique des combustibles [1].

COMBUSTIBLES	COMPOSITION DES COMBUSTIBLES BRUTS			VALEURS RAPPORTÉES AU CHARBON PUR, C'EST-A-DIRE AU COMBUSTIBLE EXEMPT D'HUMIDITÉ ET DE CENDRE		
	Eau p. 100	Cendres p. 100	Pouvoir calorifique calories	Carbone p. 100	Hydrogène p. 100	Chaleur de combustion calories
A. — Combustibles solides.						
Bois (sec)	7—22	0,3—1,2	3400—4100	50—52	5,9—6,4	4700—5100
Tourbe (séchée à l'air)	14—29	1—8	3000—4800	55—63	5,3—6,1	5300—6100
Lignite terreux et lignite commun :						
Royaume et province de Saxe	42—56	2—10	2000—3200	63—73	4,7—7,3	6000—7700
Niederlausitz	46—58	2—7	1800—2500	64—68	4,5—5,3	6000—6500
Briquettes :						
Royaume et province de Saxe	11—18	7—11	4500—5300	67—71	5,3—6,3	6400—7200
Niederlausitz	11—17	4—8	4300—5000	65—67	5,0—5,4	6100—6400
Lignites de Bohême :						
Lignite	35—45	3—10	3200—3800	71—73	5,2—6,0	6900—7400
Ordinaire	18—36	2—8	4000—5600	71—78	5,4—7,4	7100—7900
Meilleures sortes, à cassure brillante et charbon à gaz	5—18	3—10	5500—7200	76—78	7,3—8,8	8300—8700
Houilles :						
Saxe	6—15	2—8	5900—7400	78—85	0,4—5,8	7900—8400
Silésie	2—6	2—8	6600—7600	79—88	4,3—5,5	7900—8300
Bassin de la Rhur	1—4	2—8	7300—8000	82—89	4,3—5,4	8400—8700
Bassin de la Saar	1—4	3—10	6500—7600	81—84	5,1—5,6	8000—8400
Angleterre	1—9	2—12	6800—8200	79—87	4,3—5,8	7700—8700
Anthracite	1—3	3—8	7500—8100	89—94	3,0—4,7	8300—8700
Coke (séché à l'air)	1—5	6—12	6700—7400	93—96	0,4—1,2	7800—8200
B. — Combustibles liquides.						
Alcool	0,876—0,816	—	5700—6300	52	13	6400—7000
Alcool carburé	0,759—0,795	—	7560—8150	64—69	12—14	8200—8900
Benzène	0,716	—	10360	85	15	11157
Pétrole	0,789—0,796	—	10300—10330	82—85	12—15	11070—11100
Huile solaire	0,825	—	10000	85,5	12,3	10650
Huile de paraffine	0,880—0,920	—	9800—9840	85,5	11,3	10450

[1] D'après H. Langbein, *Die Auswahl der Kohlen für Mitteldeutschland*, p. 9. Leipzig, 1905.

mitivement. Pour le pouvoir calorifique, le plus simple est de rapporter la chaleur de combustion du charbon sec à celle du charbon humide et de retrancher du résultat obtenu les corrections relatives à la vapeur d'eau et à l'acide sulfurique. Nous prendrons comme exemple un lignite renfermant à l'état naturel 48,71 o/o d'eau et après dessiccation à l'air 32,66 o/o.

La chaleur de combustion du combustible séché à l'air est de 4.183 à 4.186 cal. soit, en moyenne, 4.185 cal. Le charbon séché à l'air contient 67,34 o/o de substance sèche, tandis que le lignite brut n'en renferme que 51,29 o/o.

La chaleur de combustion du lignite brut est donc :

$$\frac{51,29}{67,34} \times 4185 = 3187 \text{ cal.}$$

De ce chiffre, il faut retrancher 446 cal. pour la vapeur d'eau et l'acide sulfurique, si bien que le pouvoir calorifique du lignite brut n'est que de 2741 cal. La détermination directe de la chaleur de combustion du lignite brut, effectuée à titre de contrôle a donné 3188 et 3195 cal. soit, en moyenne, 3192 cal., résultat qui concorde très bien avec le chiffre de 3187 cal., calculé à l'aide de la détermination effectuée sur le lignite séché à l'air.

CHAPITRE III

PYROMETRIE

Par le professeur Dr B Neumann (Darmstadt).

On désigne sous le nom de pyrométrie la mesure des hautes températures et, en général, des degrés de température pour lesquels le thermomètre à mercure ordinaire ne suffit plus.

Comme la connaissance des degrés de température et l'observation de certaines limites de température sont absolument indispensables pour différentes opérations chimiques, on effectue actuellement dans l'industrie des mesures pyrométriques beaucoup plus fréquemment qu'autrefois. On connaît maintenant toute une série d'instruments et de dispositifs qui permettent d'effectuer de pareilles mesures d'une façon très simple et cependant avec une grande exactitude. Nous ne parlerons dans les pages suivantes que des plus importants appareils usités dans la pratique, en donnant aussi en même temps quelques indications pratiques sur l'emploi dans l'industrie des thermomètres à mercure.

On se base pour la mesure des hautes températures sur les propriétés des corps les plus différentes : changements de volume de gaz, de corps liquides et solides, variations de la pression de gaz, points de fusion de métaux, d'oxydes et de silicates, conduction et rayonnement calorifiques, émission de lumière, thermo-électricité, variations de la résistance de conduction, etc.

Comme instrument normal, avec lequel sont comparés et étalonnés tous les instruments, on se sert même encore aujourd'hui du *thermomètre à gaz* et du *thermomètre à air*. Les considérations dans lesquelles nous allons entrer, ont pour base les lois de Boyle et de Gay-Lussac. Si un gaz, comme l'air, l'azote ou l'hydrogène, occupe à la température T et à la pression P le volume V, la pression, si la température passe de T à T', le volume restant le même, s'élève de P à P', elle se comporte par conséquent comme $\frac{T'}{T} = \frac{P'}{P}$. Si au contraire, la température variant, la pression reste constante, le volume change et l'on obtient $\frac{T'}{T} = \frac{V'}{V}$. Pour les températures jusqu'à 100°, on mesure en général le changement de pression, pour les températures plus élevées le changement de volume, parce que les corps pyrométriques ne supportent pas une trop forte pres-

sion. Pour les températures supérieures à 500°, le mieux est de confectionner ces corps en porcelaine. Mais le thermomètre à gaz employé dans le laboratoire est un appareil d'un maniement peu commode ; c'est pour cela que A. Siegert et W. Dürr, ainsi que J. Wiborgh ont imaginé des dispositifs plus commodes pour les usages industriels, mais qui maintenant ne sont plus construits.

Thermomètre à mercure. — Parmi les thermomètres à liquides, les plus usités sont les *thermomètres à mercure*. La dilatation de la colonne mercurielle dans un tube exactement calibré, sert ici comme mesure de la température. Avec le thermomètre ordinaire, on ne peut évaluer que les températures de — 39° à + 350° ; si on remplit l'espace au-dessus du mercure avec de l'azote ou de l'acide carbonique, afin d'empêcher l'ébullition du mercure par suite de l'élévation de la température, on peut employer ces thermomètres jusqu'à 550°. Des erreurs dans l'indication de la température se produisent à la suite d'un long usage par suite du travail du verre sous l'influence de la chaleur, travail qui entraine le déplacement des points fixes. Mais, depuis que l'on fait usage pour la construction des thermomètres de sortes de verre particulières (verres de Schott, d'Iéna), ces erreurs ne sont plus que très faibles. Lorsqu'il s'agit de mesures exactes, la correction relative à la colonne capillaire ne doit pas être négligée. Cette colonne n'est que très rarement exposée à la même température que le réservoir à mercure ; par exemple, avec tous les thermomètres qui plongent dans un liquide, la colonne capillaire qui est en dehors de ce dernier ne possède alors qu'une température moyenne entre la température à mesurer et le milieu ambiant. La correction nécessaire dans ce cas est :

$$n \,.\, \beta\,(T - A),$$

n étant la longueur en degrés de la colonne capillaire en dehors du liquide, β le coefficient de dilatation apparente du mercure dans le verre (pour le verre 59^{III}, *Resistenzglas* de Schott = 0,00016), T la température à mesurer, A la température moyenne de la colonne capillaire en dehors du liquide, que l'on détermine avec une exactitude approximative en appliquant à la moitié de la hauteur de la colonne capillaire en question le réservoir à mercure d'un autre thermomètre [1].

Nous ne pouvons pas nous occuper ici des différentes formes des thermomètres. Nous dirons seulement que pour les usages industriels on construit des thermomètres [2] qui rendent ces corrections superflues. Ces thermomètres compensateurs possèdent, fixée par fusion dans le réservoir à mercure, une pointe en verre 335^{III}, qui sert pour la compensation du travail ultérieur du verre par suite de l'influence de la chaleur. On construit en outre des thermomètres qui, munis de l'indication de la profondeur à laquelle ils doivent être plongés dans le milieu dont il s'agit de

[1] Mahlke donne une méthode exacte (*Zeitschr. f. Instr.*, 1893, XIII, 58). Rimbach a calculé des tables donnant les valeurs de cette correction (*Zeitschr. f. Instr.*, 1890, X, 153).

[2] Landolt-Börnsteins *Tabellen*, 3e édit., p. 195.

déterminer la température sont ajustés de façon à rendre inutile la correction relative à la colonne extérieure. Les thermomètres destinés à mesurer les températures jusqu'à 550° sont faits avec un verre particulier (verre au borosilicate 59^{III}), qui ne se ramollit qu'à 667° ; ils sont remplis d'azote pour 20 atmosphères de pression, mais le plus souvent ils n'indiquent pas exactement les degrés de températures inférieures ; c'est pour cela que dans la pratique ils ne sont employés que pour les températures de 300 à 500°.

Si les thermomètres à mercure doivent servir pour la mesure de la température dans des dispositifs de chauffage, il est indispensable de procéder avec certaines précautions. Avant d'employer un thermomètre à mercure, il faut s'assurer que la température ne peut pas atteindre un degré dangereux pour l'instrument. A cet effet, on introduit dans le milieu dont la température doit être mesurée, et on l'y laisse séjourner quelques minutes, un petit morceau de plomb, de préférence une section annulaire d'un tuyau en plomb, ou à son défaut une feuille de plomb ou un autre morceau de plomb aplati et percé d'un trou ; si le plomb ne fond pas, la température n'est pas trop élevée pour le thermomètre à mercure. Si le dispositif de chauffage présente à sa partie supérieure une ouverture verticale, on y introduit le fragment de plomb suspendu à un fil métallique ; si l'ouverture est horizontale ou oblique, on attache le morceau de plomb à l'aide d'un fil métallique à une petite baguette de fer et avec celle-ci on l'introduit par l'ouverture. Il faut naturellement donner au fil ou à la baguette une longueur telle que le fragment de plomb parvienne exactement à l'endroit dont on veut déterminer la température ; on bouche l'ouverture, pendant que le fil ou la baguette y séjourne, avec de l'argile, afin d'éviter l'introduction d'air froid.

Les thermomètres ordinaires de 20 à 40 cm. de longueur, comme ceux qui sont en usage dans les laboratoires, peuvent rarement être employés directement aux observations de température dans les appareils de chauffage ; c'est pour cela qu'on se sert de thermomètres très longs, construits spécialement pour le but à atteindre. On peut encore introduire dans l'espace dont on veut connaître la température un corps approprié, l'y laisser séjourner quelque temps, afin qu'il prenne la température qu'il s'agit de mesurer, puis le retirer rapidement et mesurer sa température à l'aide d'un thermomètre ordinaire.

L'emploi direct de thermomètres suffisamment longs a l'avantage de permettre à tous moments la lecture de la température et de constater rapidement même de petites variations. Mais ces thermomètres sont coûteux à cause de leur longueur, ils se brisent facilement lorsqu'on ne les manie pas avec le plus grand soin ou bien ils éclatent sous l'influence d'une élévation trop brusque de la température. On les munit d'une enveloppe, consistant en un tube de fer ou de laiton, disposé de façon que la partie qui porte l'échelle soit seule visible ; le mieux est que le tube protecteur soit muni de deux fentes longitudinales suffisamment larges, par lesquelles on observe l'échelle (en verre opale transparent), tandis que

l'autre donne la lumière nécessaire pour la lecture. Le thermomètre ne doit être fixé au tube protecteur qu'en en seul point (autant que possible à la partie supérieure), parce qu'autrement la dilatation inégale du métal et du verre pourrait déterminer la rupture de ce dernier ; on peut empêcher le choc de la partie inférieure libre contre l'enveloppe par l'interposition d'un peu d'amiante. Il est aussi convenable que la partie du tube protecteur entourant le réservoir à mercure soit munie de trous comme un tamis. Si le réservoir est complètement enfermé dans le tube protecteur, on n'a pas à craindre la rupture, même dans le cas de variations subites importantes de température, seulement la sensibilité de l'instrument est un peu moindre.

Si l'on emploie de longs thermomètres en position verticale, ils peuvent avoir, comme les thermomètres ordinaires, un espace vide au-dessus du mercure, parce qu'alors la pression de la longue colonne mercurielle remplace la pression de l'air qui fait défaut et empêche un abaissement du point d'ébullition du mercure. Si la longueur de la colonne mercurielle est de 0 m. 75 environ, la pression qu'elle exerce en position verticale est égale à celle de l'atmosphère et le mercure du réservoir pourra alors être chauffé à 350° sans entrer en ébullition et sans refouler vers la partie supérieure la colonne mercurielle, par suite de la production de vapeurs ; un thermomètre avec une colonne mercurielle d'une longueur un peu supérieure à 1 m. 50 supporte même une température de 400°, sans que le mercure entre en ébullition. Lorsqu'on fait usage des thermomètres dans une position légèrement inclinée ou horizontale, l'espace au-dessus du mercure ne doit pas être vide d'air, parce qu'alors une élévation de température modérée donnerait lieu à la formation de vapeurs mercurielles et par suite remplirait complètement de mercure le tube du thermomètre. Dans ce cas, il faut au contraire que la partie du tube qui n'est pas occupée par le mercure soit remplie d'air ou mieux encore (pour éviter l'oxydation du mercure) avec de l'azote pur, sous une presion de 1 ou 2 atmosphères ; de pareils thermomètres doivent avoir à l'extrémité supérieure du tube un élargissement, afin que le mercure puisse monter dans le tube sans exercer une trop grande pression sur le gaz enfermé, ce qui déterminerait la rupture de l'instrument.

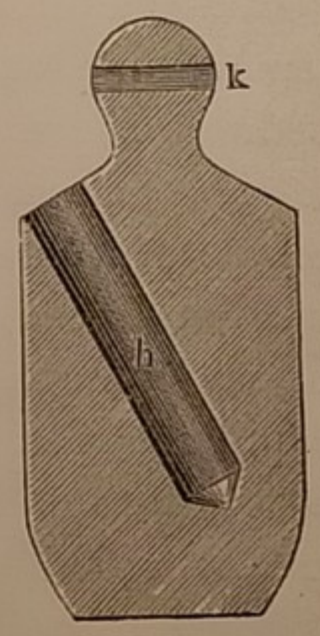

Fig. 9. — Corps intermédiaire pour la détermination des températures à l'aide du thermomètre à mercure.

Lorsqu'on n'a pas besoin de faire à chaque instant une lecture directe du thermomètre ou d'observer de petites et rapides variations de température, on peut se servir avec avantage d'un corps intermédiaire. Une pièce en fonte ou en cuivre de la forme représentée par la figure 9 en demi-grandeur naturelle est munie d'une cavité *h* percée obliquement et d'un bouton *k* perforé horizontalement. On pratique dans les parois du foyer dont on veut mesurer la température une ouverture assez large pour que le corps intermédiaire puisse y être introduit commodément. Si l'on

peut établir cette ouverture par en haut verticalement, on suspend le corps à un fil métallique dont une des extrémités traverse le trou *k*, tandis que l'autre est fixée au couvercle fermant l'ouverture; le fil doit naturellement avoir une longueur telle que le corps intermédiaire arrive à la place qu'il doit occuper. Si l'ouverture ne peut être pratiquée qu'horizontalement, on emploie pour l'introduction du corps intermédiaire une barre de fer à peu près grosse comme le doigt, portant en avant un prolongement plus mince, que l'on introduit dans le trou du bouton *k*; une cheville empêche le corps intermédiaire de se séparer de la barre. On obtient l'ouverture horizontale dans un mur en briques en ménageant un petit canal à section rectangulaire ou en y fixant un tuyau en terre réfractaire. On ferme hermétiquement l'ouverture autour de la barre de fer avec des chiffons ou de l'argile, de façon qu'il ne puisse pas s'introduire d'air froid par aspiration.

On expose le corps intermédiaire, après avoir rempli de mercure la cavité *h* à peu près à moitié, pendant 10-15 minutes à l'action de la température à mesurer, on le retire ensuite rapidement, puis, sans perdre de temps, on plonge au fond de la cavité *h* un thermomètre de dimensions ordinaires préalablement chauffé, afin d'éviter sa rupture et l'on observe la colonne mercurielle. Si le thermomètre n'a pas été réchauffé juste à la température du corps intermédiaire, il monte d'abord et on fait la lecture dès que la colonne reste stationnaire ; si le thermomètre a été réchauffé à une température supérieure à celle du corps intermédiaire, il descend très rapidement au début et on fait la lecture lorsqu'il commence à ne plus descendre que lentement. La mesure de la température ainsi effectuée doit naturellement toujours être un peu trop faible, parce que le corps intermédiaire perd toujours un peu de chaleur lorsqu'on le retire de l'espace chauffé, mais l'erreur n'est pas considérable si l'on opère rapidement. Un corps intermédiaire en fer prend plus lentement qu'un corps en cuivre la température du foyer calorifique, à cause de sa plus faible conductibilité pour la chaleur et de sa plus grande chaleur spécifique; mais pour les mêmes raisons il la perd plus lentement. Les thermomètres convenables pour ces expériences doivent avoir un réservoir à mercure petit, cylindrique et très épais, une échelle en verre opale, une enveloppe de verre appliquée par fusion et une longueur de 400 mm. environ. Avec cette longueur de la colonne mercurielle, les thermomètres vides d'air, qui sont employés en position presque verticale, peuvent supporter une température un peu supérieure à 300°, sans que le mercure entre en ébullition ; si l'on veut mesurer des températures allant jusqu'à 360°, il faut employer des thermomètres remplis d'azote.

Cette méthode d'échauffement du mercure dans le corps intermédiaire, proposée par Weinhold, est aussi appliquée d'une façon analogue pour la construction de thermomètres techniques. G.-A. Schultze, de Berlin, place le réservoir à mercure du thermomètre dans un tube protecteur en acier rempli de mercure. Le thermomètre proprement dit est de cette façon mis à l'abri du contact direct des corps chauds, et malgré cela,

la transmission de la température se fait très rapidement. SCHÆFFER et BUDENBERG, de Magdebourg, remplissement l'intervalle entre le thermomètre et le tube protecteur en métal avec de fins copeaux métalliques.

On a aussi essayé de construire des thermomètres à mercure sans enveloppe en verre fragile. Dans le thermomètre capillaire de ZABEL ET CIE, de Quedlinburg, la paroi du réservoir est en acier, et un ressort capillaire ondulé, qui est également rempli de mercure, sert à transmettre l'allongement de la colonne mercurielle à un cadran. Les thermomètres de STEINLE et HARTUNG, de Quedlinburg, sont analogues. L'exactitude de ces instruments n'est pas grande, ils ont besoin d'être réglés fréquemment ; les thermomètres à mercure dans le verre doivent leur être préférées, lorsque c'est possible.

Nous ne parlerons pas ici des *pyromètres métalliques*, des *pyromètres en argile* et des *pyromètres à graphite*, parce qu'ils ne peuvent pas être recommandés pour des mesures exactes.

Pyromètres fondés sur les points de fusion des corps solides. — L'observation des points de fusion pour la détermination des températures ne permet pas il est vrai un contrôle continu de la température, mais elle est d'une exécution facile et sûre, et elle peut être utile dans tous les cas où l'on n'a pas à sa disposition des pyromètres optiques ou électriques d'un prix élevé. L'élévation de la température produit avec la plupart des corps un changement de l'état d'agrégation ; avec les métaux et les alliages, le passage de l'état solide à l'état liquide a lieu généralement d'une façon tout à fait subite, de sorte que l'observation du point de fusion fournit des indications de température très précises. Mais ce mode de mesure des températures ne permet jamais qu'une limitation de la température à déterminer entre deux valeurs : le point de fusion du métal fondu à cette température et celui du métal non encore en fusion. Jusqu'au point de fusion de l'argent on emploie généralement des métaux purs, et au-dessus de cette température les alliages qui sont mentionnés plus loin. Au-dessus de 1.200°, la méthode ne donne plus de bons résultats, parce qu'alors les alliages d'or et de platine donnent lieu facilement à des phénomènes de liquation.

Nous ferons tout d'abord connaître les *points de fusion* des différents *métaux*, d'après les déterminations les plus récentes et les plus dignes de confiance. Elles se trouvent dans le tableau de la page 80.

Lorsqu'on emploie les métaux jusqu'à l'aluminium, on se ne sert guère d'alliages, parce que ceux-ci ont une grande tendance à se dissocier. Pour de hautes températures à partir de l'argent, on a dans les alliages or-argent et or-platine, proposés par PRINSEP, une échelle de température tout à fait satisfaisante. Les points de fusion des alliages préparés avec des proportions différentes de ces métaux ont été exactement déterminés par les recherches d'ERHARD et SCHERTEL[1]. En tenant compte des plus récentes

[1] *Jahrbuch für das Berg-und Hüttenwesen im Königreich Sachsen auf das Jahr* 1879.

Points de fusion des métaux.

Etain.	231°,9	Callendar.	1900
	232	Berthelot.	1902
	241	Tammann.	1904
Bismuth	269,2	Callendar.	1900
	267	Berthelot.	1902
	269	Tammann et Hüttner.	1904
Cadmium.	320,7	Callendar.	1900
	321	Berthelot.	1902
Plomb	327,7	Callendar.	1900
	327	Berthelot.	1902
	327	Holborn et Day.	1900
Zinc	419	Callendar.	1900
	419	Berthelot.	1902
	419	Holborn et Day.	1900
Antimoine	629,5	Callendar.	1900
	629,5	Heycock et Neville.	1895
	630,5	Holborn et Day.	1900
	630	Berthelot.	1900
Magnésium.	632,6	Heycock et Neville.	1895
Aluminium.	657,5	Holborn et Day.	1900
	654,5	Holman.	1902
Argent	961	Callendar.	1900
	961,5	Holborn et Day.	1900
	962	Berthelot.	1902
Or	1061	Callendar.	1900
	1063,5	Holborn et Day.	1901
	1064	Berthelot.	1902
Cuivre (dans l'air).	1065	Holborn et Day.	1902
— (pur)	1082	Callendar.	1900
— (pur)	1084	Holborn et Day.	1902
Manganèse	1247	Tammann et Levin.	1905
	1245	Heræus.	1902
Nickel	1484	Tammann.	1904
	1484	Holborn et Wien.	1895
Cobalt	1528	Tammann et Gürtler.	1904
Palladium	1535	Holborn et Henning.	1905
Platine	1710	Holborn et Henning.	1905
	1710	Harker.	1905
Iridium	2203	Nernst.	1905
	2285	Rasch.	1901
Tantale.	2250	V. Bolton.	1905

déterminations des points de fusion de l'argent, de l'or et du platine, on a les valeurs suivantes :

Proportion centésimale		Points de fusion	Proportion centésimale		Points de fusion
Argent	Or	Degrés centigr.	Or	Platine	Degrés centigr.
100	—	962	65	35	1285
80	20	980	60	40	1320
60	40	1000	55	45	1350
40	60	1022	50	50	1385
20	80	1045	45	55	1415
—	100	1065	40	60	1450
			35	65	1480
			30	70	1510
Or	Platine		25	75	1540
			20	80	1575
			15	85	1605
			10	90	1640
100	—	1065	5	95	1675
95	5	1100	0	100	1710
90	10	1130			
85	15	1160			
80	20	1190			
75	25	1220			
70	30	1255			

Les températures ont été réellement déterminées à l'aide du thermomètre à air jusqu'à 1.400 degrés ; les températures plus élevées ont été obtenues par interpolation graphique en se servant du point de fusion du platine, déterminé par l'Institut impérial physico-technique.

Les métaux facilement fusibles cités plus haut sont employés de préférence sous la forme de petits anneaux d'environ 1 cm. de diamètre et de 3 mm. d'épaisseur, que l'on coule dans un moule en fer semblable à un moule à balles. On suspend l'anneau à un fil de fer recourbé à son extrémité, ou bien on le glisse sur une petite baguette de fer munie à son extrémité d'un petit goujon transversal, destiné à empêcher l'anneau de tomber. Il est préférable, lorsque les circonstances le permettent, de suspendre l'anneau à l'aide du fil de fer plutôt que d'employer la baguette de fer, parce que le fil métallique, étant plus mince, s'échauffe plus rapidement et par conséquent enlève moins de chaleur à l'anneau. Il est nécessaire de secouer de temps en temps les anneaux exposés à l'action de la chaleur, parce que la pellicule d'oxyde qui peut se former sous l'action de l'air chaud rend plus difficile la chute des gouttelettes du métal fondu ; mais les secousses ne doivent pas être trop violentes, parce que certains métaux sont très fragiles à une température encore bien éloignée de leur point de fusion.

Si l'on ne veut pas perdre les métaux fondus, il faut exposer à l'action de la chaleur chaque anneau séparément dans de petites cuillers en tôle assez profondes ; dans ce cas, il faut aussi remuer légèrement, afin que les pellicules d'oxyde ne maintiennent pas l'anneau dans sa forme après la fusion. L'emploi des cuillers a l'inconvénient de retarder d'une manière sensible l'échauffement des anneaux ; ce procédé ne devrait être recom-

mandé que lorsqu'on se sert du bismuth, à cause du prix élevé de ce métal.

Les métaux destinés à la préparation des alliages de Prinsep doivent être d'une pureté parfaite. Le mieux est de les faire étirer en fils. De ces derniers, on mesure exactement des fragments de plusieurs longueurs et on les pèse ; on peut alors calculer facilement quelles longueurs on doit couper pour obtenir les poids désirés.

Si dans l'espace où les mesures doivent être pratiquées il règne une atmosphère oxydante riche en oxygène, on emploie comme support d'échantillons un morceau de masse réfractaire à la surface de laquelle on creuse de petites cavités pour recevoir les fragments métalliques ; on place ensuite sur les cavités un couvercle de la même matière. Lorsque les gaz du foyer exercent une action réductrice, les alliages d'or et de platine se recouvrent d'une mince pellicule de scories (sans doute par suite de l'absorption de silicium provenant de la masse réfractaire) et ils offrent alors un point de fusion sensiblement plus bas. Dans ce cas, le mieux est de placer l'alliage sur une couche de magnésie.

Les **cônes de Seger** constituent un autre mode de pyromètre fondé sur l'observation des points de fusion. Ce sont des cônes ou des pyramides triangulaires de 6 cm. de hauteur, qui sont composés systématiquement de différents mélanges de silicates. Ils servent pour l'observation de la chaleur de fusion dans des fours et pour l'essai de la fusibilité des argiles. Ils sont d'un emploi extrêmement commode et pour cette raison ils sont usités partout dans la céramique. Il n'y a pas lieu de s'occuper ici de la composition de ces cônes, de leur point de fusion, de leur emploi, etc., parce qu'il en sera parlé avec détails dans le deuxième volume de cet ouvrage (Chap. XX), auquel nous renvoyons.

Pyromètres à eau ou calorimètres. — La détermination de la température par la méthode calorimétrique est très simple, elle est encore fréquemment employée dans la pratique. Cette méthode est basée sur ce fait que deux corps de température différente, mis en contact intime, échangent leur chaleur, jusqu'à ce qu'ils aient acquis la même température ; avec certaines données, cela permet de calculer la température initiale du corps le plus chaud. Si l'on introduit un morceau de métal chauffé dans une quantité d'eau mesurée, le corps métallique cède de la chaleur jusqu'à ce que les températures soient devenus égales. Si l'on connait le poids du corps métallique G et sa chaleur spécifique s, et si l'on observe la température initiale t_1 et la température finale t_2 de la quantité d'eau W, on peut calculer la température T du corps métallique chaud, d'après la formule :

$$T = t_2 \times \frac{(t_2 - t_1) \times W}{G \times s}.$$

Mais, comme la chaleur spécifique des métaux est différente aux différentes températures, il faut à proprement parler, pour obtenir des résultats exacts, employer pour le calcul la température moyenne entre T et t_2.

Les masses d'eau à réchauffer doivent se trouver dans des vases, dont le rayonnement calorifique par l'enveloppe est réduit à un minimum au moyen d'une couche d'air ou de feutre. En outre, il faut faire en sorte, en agitant le liquide, que l'échange des températures soit aussi rapide que possible et la quantité d'eau doit être choisie suffisamment grande pour que l'eau ne subisse pas un échauffement considérable. La mesure de la température doit être effectuée à l'aide de thermomètres dont la graduation permet d'évaluer de minimes fractions de degré.

De pareils calorimètres ont été autrefois employés pour la détermination des températures par Coulomb, Gay-Lussac, Pouillet, etc. On a ensuite construit pour les usages techniques de nombreux calorimètres, parmi lesquels ceux de Siemens, de Berthelot, de Weinhold, de Fischer et de Salleron sont les plus connus.

Pour la confection des corps à exposer dans le milieu dont il s'agit de déterminer la température, on a proposé et employé le platine, le fer, le cuivre, le nickel. Le platine devrait être préféré pour cet usage à tous les autres métaux : sa capacité calorifique a été déterminée directement avec le thermomètre à air jusqu'à 1.200 degrés, il est facile à préparer pur, il ne s'oxyde pas ; le seul obstacle à son emploi est son prix élevé. Le fer avait été proposé par Regnault, et Weinhold avait construit pour son calorimètre des tables complètes pour le fer (voy. la première édition française de cet ouvrage, pp. 76 et suiv.). Mais le fer est très peu convenable pour l'usage dont il s'agit, à cause de la facilité avec laquelle il s'oxyde. Lorsqu'on s'en sert, les corps en fer se recouvrent d'une couche d'oxyde, qui doit être enlevée à chaque fois, de sorte que pour chaque détermination le corps doit être pesé à nouveau. En outre, le fer de l'industrie n'est pas un corps formé d'une seule substance, sa chaleur spécifique n'est pas toujours fonction de la température, au-dessus de 900 degrés elle diminue à mesure que s'élève la température. Pour d'autres calorimètres, par exemple, pour celui qui a été construit par Altmann, le corps à réchauffer est en cuivre. En 1889, Le Chatelier a recommandé le nickel comme nouvelle substance pour la confection des corps à exposer à la chaleur, en vue des déterminations calorimétriques. Ce métal est peu oxydable jusqu'à 100 degrés et au-dessus de 400 degrés il ne subit pas de modifications comme le fer.

Nous donnons dans le tableau suivant (p. 84) les *capacités calorifiques du platine, du fer et du nickel* à différentes températures. Pour un seul et même métal, les indications des différents expérimentateurs diffèrent un peu l'une de l'autre ; nous avons consigné dans le tableau en question les séries qui nous ont paru les plus dignes de confiance. Les valeurs pour le platine proviennent de Violle, celles qui sont relatives au fer ont été données par Weinhold et celles qui se rapportent au nickel ont été déterminées par Euchène et Biju-Duval.

Capacités calorifiques du platine, du fer et du nickel.

Températures degrés	Platine cal.	Fer cal.	Nickel cal.
100	3,23	10,60	12,0
200	6,58	22,50	24,0
300	9,75	35,31	37,0
400	13,64	49,01	50,0
500	17,35	63,90	63,5
600	21,18	80,10	75,0
700	25,12	97,75	90,0
800	29,20	116,99	103,0
900	33,39	137,95	117,5
1000	37,70	160,76	134,0
1100	42,13	185,55	—
1200	46,65	212,45	—
1300	51,35	—	—
1400	56,14	—	—
1500	61,05	—	—

Aux corps métalliques qui doivent être employés pour les mesures calorimétriques on donne de préférence la forme sphérique ; mais comme les corps massifs n'absorbent la chaleur que lentement et qu'ils ne la cèdent également qu'avec lenteur et qu'en outre ils peuvent se fissurer sous l'influence d'un refroidissement intense, on les perce, d'après l'indication de Schneider, suivant trois diamètres perpendiculaires l'un à l'autre, comme le montre la figure 10, et c'est ce que l'on fait également avec des corps métalliques de forme différente.

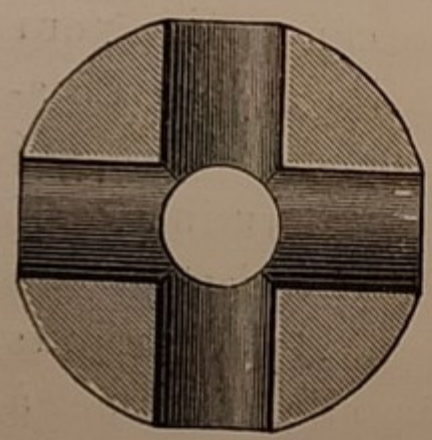

Fig. 10. — Sphère perforée pour la détermination des températures à l'aide du calorimètre.

Le plus ancien calorimètre pyrométrique, qui est encore employé çà et là, est le calorimètre construit par C. W. Siemens (fig. 11). Un vase en cuivre A entouré de feutre est placé dans un deuxième vase (comme le montre la figure) et est entouré d'une couche d'air afin d'éviter le rayonnement calorifique. Le vase A contient 568 cm³ d'eau. Le corps à exposer dans le milieu dont la température doit être déterminée est un cylindre en cuivre *d*, dont la capacité calorifique est exactement égale à un cinquantième de celle du calorimètre rempli d'eau. Le thermomètre comprend 50 degrés et il est muni d'une échelle mobile en laiton. Cette disposition permet de déterminer la température sans calcul particulier. Avant l'expérience, on place le point zéro de l'échelle *c* sur le degré de température de l'eau lu sur le thermomètre, on laisse tomber dans le calorimètre le corps en cuivre chauffé et on attend que l'équilibre de température se soit établi. A la température lue alors sur l'échelle, il suffit d'ajouter la température de l'eau du calorimètre pour trouver la température cherchée. La mesure est extrêmement simple, mais aussi elle n'est pas du tout exacte, parce qu'il n'est

pas tenu compte du changement de la chaleur spécifique du cuivre avec l'élévation de la température.

Le calorimètre de WEINHOLD [1] donne des résultats beaucoup plus exacts. Il est représenté en coupe verticale par la figure 12. Le calorimètre proprement dit C C est en laiton mince; il contient environ 1 kg. d'eau, il est cylindrique inférieurement et conique supérieurement ; le rapport entre la hauteur et le diamètre est choisi de telle sorte que la surface soit aussi petite que possible, afin de réduire au minimum ou d'éviter autant que possible la perte ou le gain de chaleur par rayonnement et conduction. Un récipient cylindrique en fer-blanc BB, muni d'un couvercle conique DD, entoure le calorimètre à une distance d'environ 1 cm. ; celui-ci est maintenu dans le vase BB au moyen de trois bouchons convenablement taillés et mastiqués. BB est fixé dans la boîte en bois HH. Le bois et l'air immobile étant mauvais conducteurs de la chaleur, le laiton poli empêchant le rayonnement, on obtient de cette façon un isolement parfait du calorimètre. Trois tubulures cylindriques sont fixées au couvercle du vase CC : celle du milieu sert à l'introduction de la sphère métallique ; on adapte dans la plus courte un thermomètre T à l'aide d'un bouchon de liège percé ; l'axe de l'agitateur R passe à travers la tubulure la plus étroite. Cet agitateur se compose d'une petite roue, munie de 6 ailettes placées obliquement, qui se meut dans un tube en laiton très mince, ouvert à ses deux extrémités ; l'axe est carré à sa partie supérieure et porte une poulie S. L'agitateur R peut être animé d'un mouvement rapide à l'aide d'un petit cordon qui passe sur une manivelle extérieure à la boîte en bois et sur trois poulies de renvoi. La circulation rapide de l'eau qui en résulte détermine une égale répartition de la chaleur dans le calorimètre. Le thermomètre T porte une échelle divisée en 1/10 de degré, sur laquelle on peut aussi évaluer les centièmes de degré, le réservoir à mercure, long et cylindrique (50 à 60 mm. de longueur), occupe presque toute la hauteur du calorimètre. La corbeille K, en forte toile métallique de laiton, représentée séparément dans la figure 13, sert à recevoir la boule de fer. Son couvercle, mobile autour d'une charnière, est muni d'un

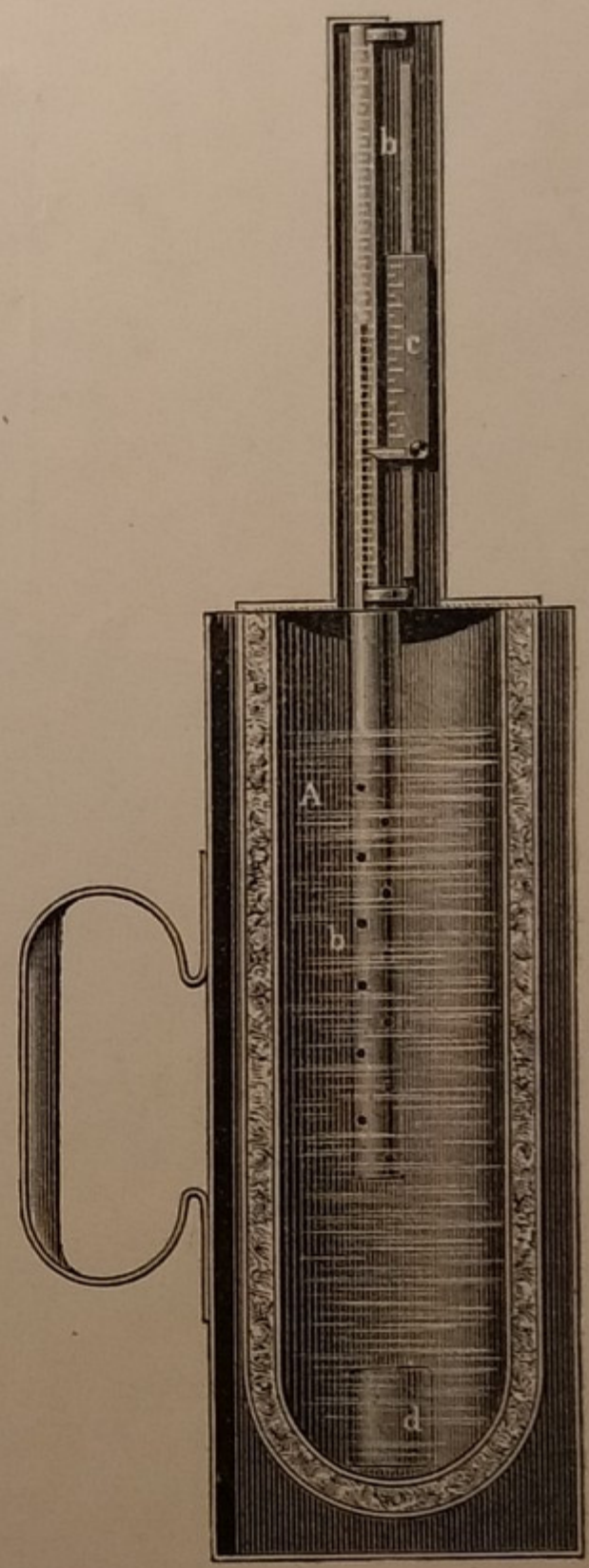

Fig. 11. — Calorimètre de C. W. Siemens.

[1] *Programm der höheren Gewerbeschule*, Chemnitz, 1873.

taquet *s*, perpendiculaire à la face inférieure du couvercle. Si l'on place la corbeille, le couvercle étant ouvert, dans la tubulure du milieu du calorimètre, elle restera suspendue au bord de la tubulure ; si ensuite on laisse tomber la sphère dans la corbeille, elle frappera sur le taquet, fermera le couvercle et alors la corbeille tombera au fond du calorimètre ; à ce moment le couvercle doit presque toucher la surface supérieure de l'eau

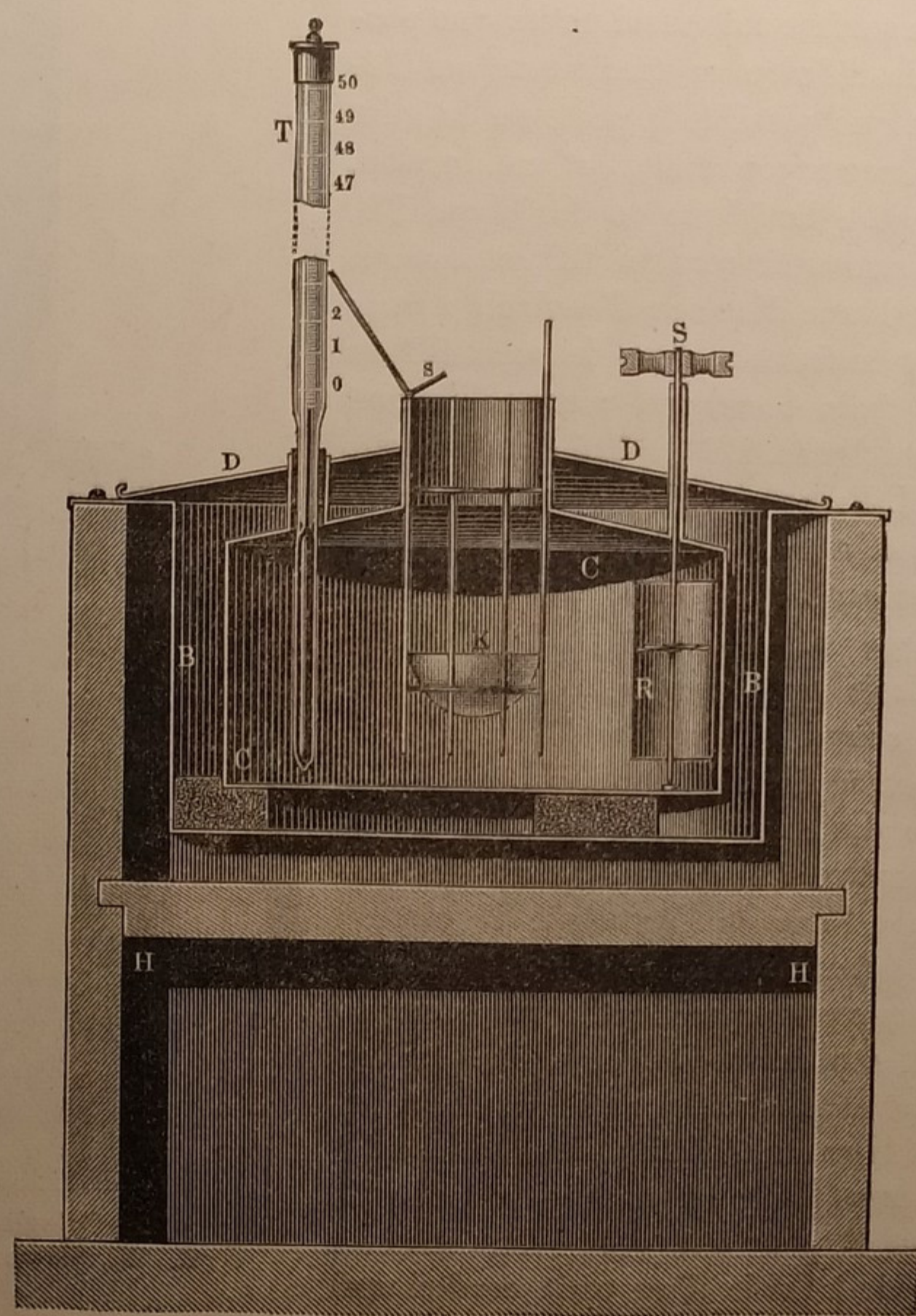

Fig. 12. — Calorimètre de Weinhold.

qui, avant l'introduction de la corbeille et de la sphère, doit être au bord inférieur de la tubulure.

Le calorimètre en laiton C C avec l'agitateur et la corbeille K (mais sans la poulie S et le thermomètre T avec son bouchon) est pesé à l'état sec; le poids trouvé, multiplié par la chaleur spécifique du laiton 0,095, donne la valeur en eau du calorimètre vide ; celle du thermomètre n'est pas facile à déterminer, mais elle est si faible qu'on peut la négliger sans inconvénient. On le pèse une seconde fois après avoir fixé le thermomètre et son

bouchon, une troisième fois après l'avoir rempli d'eau froide ; la différence entre les poids trouvés dans la seconde et la troisième pesée donne le poids de l'eau contenue dans le calorimètre. La valeur en eau du calorimètre plein est égale à la somme du poids de l'eau qu'il contient et de la valeur en eau du calorimètre vide. Si le calorimètre vide, sans thermomètre, pèse par exemple 210 gr., avec son thermomètre 236 gr. et rempli d'eau 1240 gr., on a :

Pour la valeur en eau du calorimètre vide . . . . . = 210 × 0,095 = 19,95 gr.
Pour l'eau contenue dans le calorimètre . . . . . = 1240 — 236 = 1004 gr.
Pour la valeur en eau du calorimètre plein . . . . . = 1004 + 19,95 = 1023,95 gr. ou 1,024 kg.

Les sphères doivent peser 60 à 80 gr. ; on leur donne un diamètre de 28 à 29 mm., et 6 à 9 mm. aux canaux qui les traversent. Pour introduire les sphères dans le milieu chauffé, on se sert d'une pince en fer avec deux hémisphères creuses ou mieux d'une cuiller munie d'un couvercle et fixée à l'extrémité d'une longue tige (fig. 14).

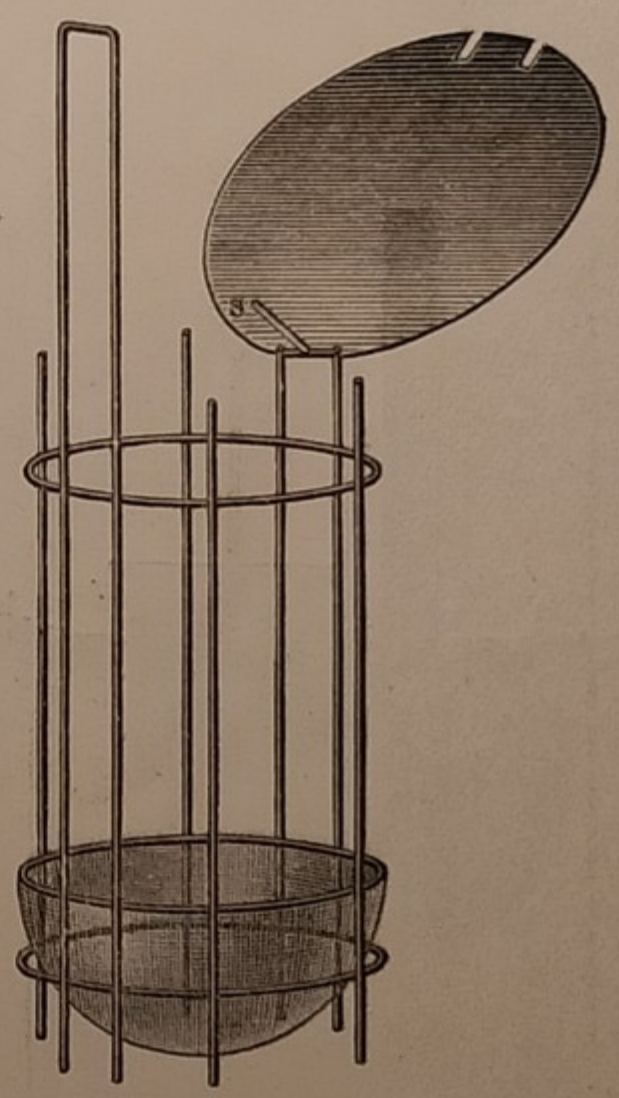

Fig. 13. — Corbeille du calorimètre de Weinhold (2/3 de grandeur naturelle).

Le calorimètre est disposé pour l'expérience comme l'indiquent la description et les figures ; on le remplit d'eau froide, puis on suspend la corbeille en toile métallique. Immédiatement avant l'introduction de la sphère, on met en mouvement l'appareil agitateur, jusqu'à ce que le thermomètre reste stationnaire ; on lit alors la température (température initiale du calorimètre).

La différence entre la température finale et la température initiale, multipliée par la valeur en eau exprimée en kilogr. du calorimètre plein, donne en calories la quantité de chaleur abandonnée par la sphère au calorimètre ; si le thermomètre du calorimètre que nous avons pris comme exemple indique avant l'introduction de la sphère une température de 16°,45 et de 28°,97 après, cette quantité de chaleur sera :

$$(28{,}97 - 16{,}45) \times 1{,}024 = 12 \text{ cal. } 82.$$

On détermine ensuite quelle quantité de chaleur abandonnerait 1 kilog. de fer en se refroidissant d'un même nombre de degrés que la sphère, à l'aide de la proportion :

Poids de la sphère : 1 k. = chaleur abandonnée par la sphère : x.

Si, dans le cas présent, le poids de la sphère est 70 gr. 8, la quantité de chaleur serait égale à 181 cal. 03.

Weinhold s'est servi du fer dans ses expériences ; pour d'autres métaux le calcul serait naturellement le même.

Pour terminer le calcul, nous avons encore à ajouter à la quantité de chaleur cédée par kilogramme de métal la quantité de chaleur correspon-

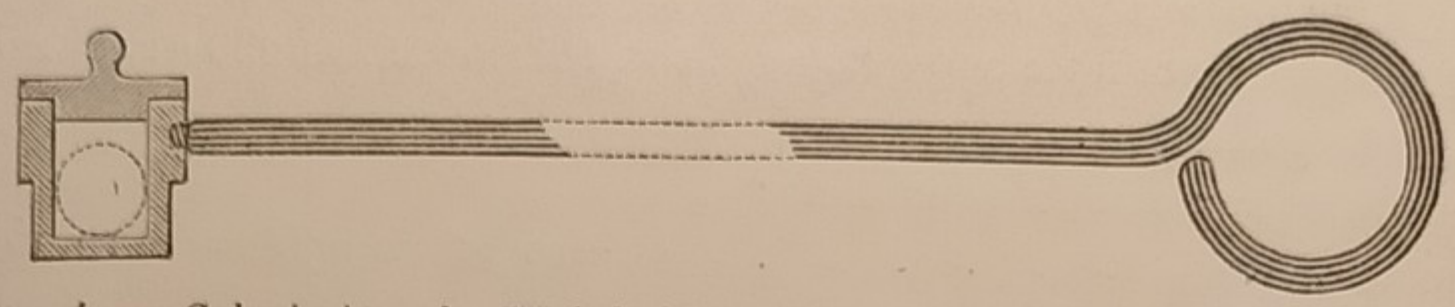

Fig. 14. — Calorimètre de Weinhold ; cuiller pour le chauffage des sphères (1/5 de grandeur naturelle).

dant à la température finale de la sphère et du calorimètre, dans notre cas 28°,97, en nombre rond 29° :

Quantité de chaleur correspondant à 29° = 29 × 0,106	3,07
Quantité de chaleur abandonnée par 1 kg de fer. . .	181,03
	184,10 cal.

D'après la table pour le fer mentionnée précédemment, 185 cal. 55 correspondent à 1.100°, 100 cal. 76 à 1.000° ; par interpolation, nous en déduisons que la température cherchée est égale à 1.094°.

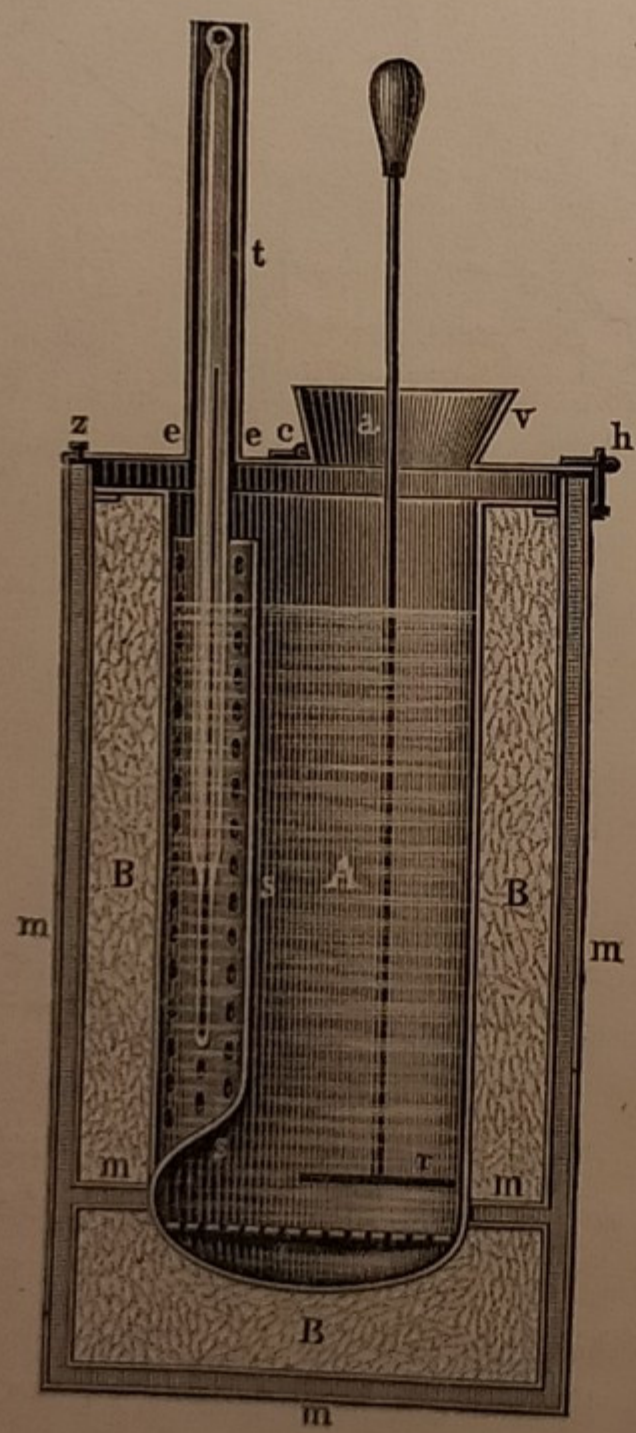

Fig. 15. — Calorimètre de Fischer.

Lorsqu'on a à faire plusieurs expériences immédiatement l'une après l'autre, il faut veiller à ce que la température de l'eau ne dépasse pas 40°.

Le *calorimètre de* F. Fischer est de construction plus simple et il en est de même de celui de O. Fuchs, qui offre assez de ressemblance avec celui de Fischer.

Dans la nouvelle forme de l'instrument de Fischer [1] (fig. 15), le vase extérieur B est en laiton épais et est muni d'un revêtement d'amiante. Le calorimètre proprement dit A est fait d'une lame de cuivre argenté mince, il repose par son bord sur B et il est maintenu dans sa position par un anneau d'amiante *m*. L'intervalle entre A et B est rempli de duvet. Dans le calorimètre se trouve un fond perforé *n*, qui empêche le métal projeté dans le vase de toucher sur le fond de ce dernier et de donner ainsi lieu à des pertes de chaleur. La gaîne métallique perforée *s* reçoit le thermomètre *t* ; *a* est l'ouverture par laquelle le corps chauffé est projeté dans le

[1] Construit par W. Apel, à Göttingue.

calorimètre ; r est un agitateur. FISCHER emploie le platine ou le nickel ; dans le premier cas, on se sert d'un calorimètre avec une valeur en eau de 120 gr., dans l'autre de 250 gr. On calcule alors la température comme il est indiqué plus loin ; on peut cependant aussi disposer le thermomètre de façon qu'il indique immédiatement la température. Si dans le calorimètre la température s'élève de t_1 à t_2, l'augmentation de température est $t_2 - t_1$, la température cherchée est par conséquent $T + t_2$. FISCHER[1] donne une table particulière pour les valeurs relatives au platine et au nickel (qui diffèrent un peu de celles qui ont été données précédemment) ; nous ne reproduirons ici que celles qui se rapportent au nickel.

Tempér. degrés centigr.	$t_2 - t_1$		$t_2 - t_1$ degrés centigr.	T degrés centigr.	$^1/_{10}\ t_2 - t_1$ degrés centigr.
	1 kg valeur en eau et 1 kg de nickel	250 gr. valeur en eau et 20 gr. de nickel			
400	51	4,08	4	393	9
500	64,5	5,16	5	486	9
600	78	6,24	6	580	8
700	93	7,44	7	663	8
800	108	8,64	8	747	8
900	123,5	9,88	9	830	8
1000	140	11,20	10	910	8
1100	156	12,48	11	985	8
1200	173	13,84	12	1060	8
			13	1140	

Le calcul est effectué de la manière suivante :

Température initiale de l'eau . . . . . $t_1 = 12^0,0$
» de l'eau après l'introduction du corps chauffé . . . . . $t_2 = 22^0,2$
$t_2 - t_1 = 10^0,2$

par conséquent :

$$\begin{aligned} 10^0 &= 910^0 \\ 0^0,2 &= 16^0 \\ t_2 &= 22^0,2 \\ \hline & 948^0,2. \end{aligned}$$

La disposition du *calorimètre de* FUCHS[2] est tout à fait analogue (fig. 16). Le calorimètre proprement dit d est ici en tôle de nickel polie, il est entouré d'une couche d'air et d'une autre enveloppe en nickel c ; vient ensuite une enveloppe en bois a, munie d'un revêtement d'amiante. Le couvercle b est fait d'un morceau d'ardoise recouvert d'une plaque métallique. Ici également, on trouve un fond perforé c et une lame métal-

[1] *Manuel pour l'essai des combustibles et le contrôle des appareils de chauffage*, édition française par L. GAUTIER, p. 22.
[2] Construit par G. A. SCHULZE, à Berlin.

lique *e* destinée à protéger le thermomètre. Pour le chauffage du métal à projeter dans le calorimètre, l'appareil est pourvu d'un support particulier (fig. 17), dont il est facile de comprendre la disposition au simple examen de la figure. Ce calorimètre est également muni d'une échelle empirique ; on fait coïncider le point zéro de l'échelle avec le niveau du

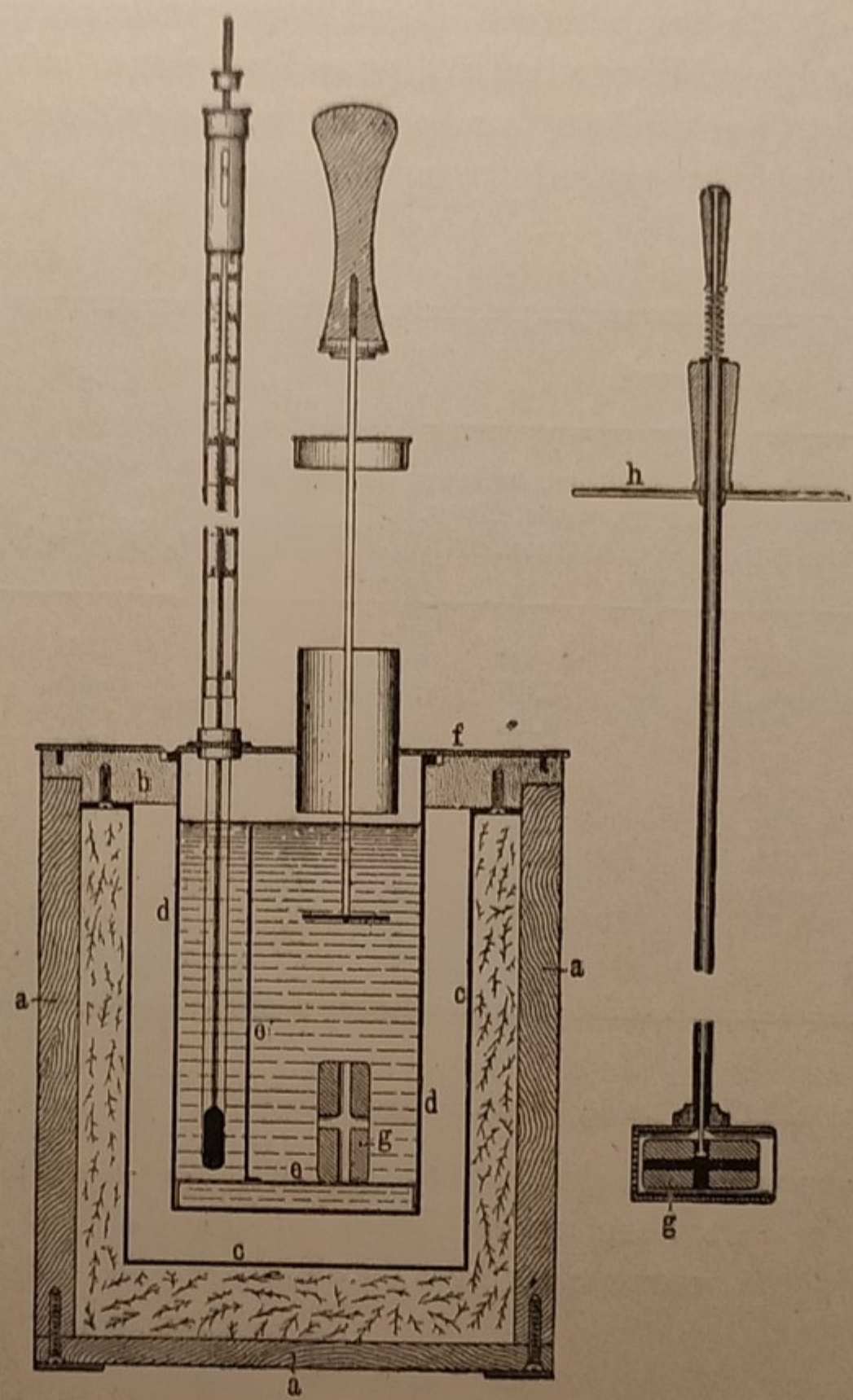

Fig. 16. — Calorimètre de Fuchs.

Fig. 17. — Calorimètre de Fuchs ; dispositif pour le chauffage de la pièce métallique.

mercure à la température initiale de l'eau, et plus tard on lit directement la température sur l'échelle.

[Le pyromètre calorimétrique de J. Salleron consiste en un vase cylindrique C (fig. 18), en cuivre rouge, ouvert supérieurement et renfermé dans une enveloppe en laiton E, sur laquelle il repose par l'intermédiaire d'un anneau en bois *d*. Le vase C est séparé de E par une épaisse couche d'air, afin de diminuer le plus possible les pertes de chaleur. Pour la même raison, l'orifice de C est fermé presque complètement par un cou-

vercle en bois, muni d'un trou *o*, servant pour introduire dans l'appareil un poids d'eau déterminé et un cylindre en nickel M, du poids de 100 gr., que l'on a exposé dans le milieu dont on veut connaître la température. Ce cylindre tombe sur un agitateur mû à l'aide de la tige *a* et il échauffe l'eau dont la température est indiquée par le thermomètre T.

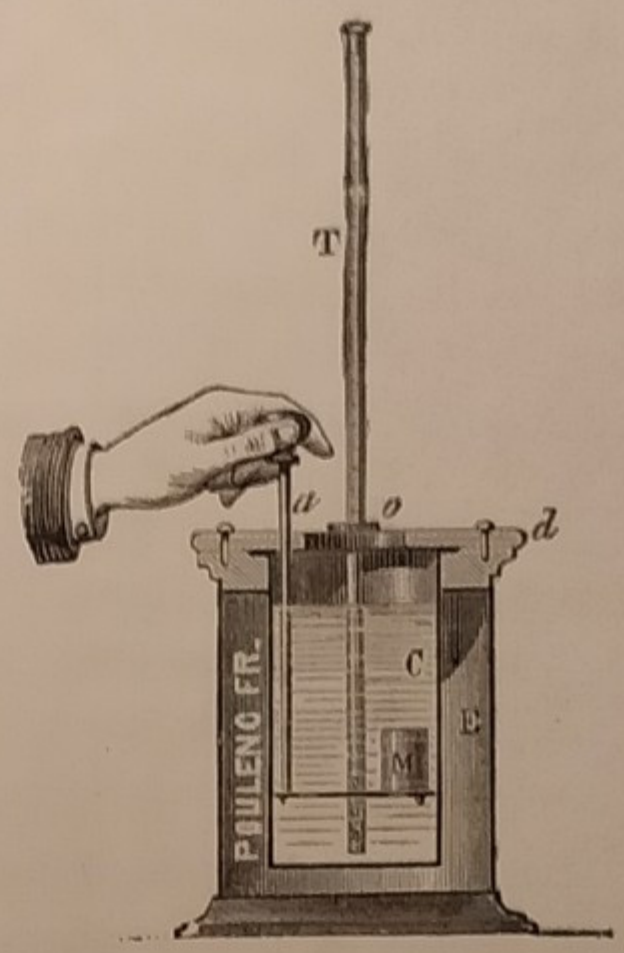

Fig. 18. — Pyromètre calorimétrique de Salleron.

Pour se servir de l'appareil, on verse d'abord dans le calorimètre 500 cm³ d'eau et on note au moment de l'expérience la température initale *t*, marquée par le thermomètre. On prend alors le cylindre de nickel et à l'aide d'une pièce de fer, munie d'une cavité à l'une de ses extrémités et pourvue à l'autre d'un manche en bois, on l'introduit dans l'enceinte dont on veut déterminer la température. Quand on suppose que la masse de nickel a pris la température du milieu ambiant, on la retire rapidement, pour l'immerger dans l'eau du calorimètre. On mélange alors bien uniformément le liquide à l'aide de l'agitateur, on observe le thermomètre et, lorsque la colonne mercurielle est devenue immobile, on note la température *t'*. On cherche alors dans la table suivante la température T, qui correspond à l'élévation observée, c'est-à-dire à la différence $t' - t$.

$t' - t$	T	Différences	$t' - t$	T	Différences
1	50°		19	705°	29
2	100	50	20	734	29
3	143	40	21	762	28
4	179	36	22	790	28
5	210	31	23	817	27
6	240	30	24	844	27
7	275	35	25	870	26
8	320	45	26	896	26
9	370	50	27	921	25
10	413	43	28	946	25
11	450	37	29	970	24
12	485	35	30	994	24
13	519	34	31	1017	23
14	552	33	32	1040	23
15	585	32	33	1062	22
16	616	31	34	1084	22
17	646	30	35	1105	21
18	676	30			

Pour faire usage de cette table, on calcule T, d'après la valeur $t' - t$, en se servant au besoin des différences pour les fractions de $t_1 - t$; on ajoute ensuite au résultat la température finale t' de l'eau du calorimètre.

Pour les températures très élevées, on remplace le cylindre de nickel par un cylindre en *platine*. La table suivante donne la température T, en supposant aussi l'emploi d'un poids de 100 gr. de métal.

$t' - t$	T	$t' - t$	T
1	162°	11	1.270°
2	307	12	1.360
3	442	13	1.436
4	548	14	1.529
5	682	15	1.604
6	794	16	1.685
7	900	17	1.768
8	1.000	18	1.848
9	1.092	19	1.930
10	1.184	20	2.010]

Les calorimètres sont des appareils de mesure des températures très commodes et peu coûteux, mais ils ne permettent pas d'effectuer des mesures d'une façon continue. Une seule détermination dure en nombre rond une demi-heure. Avec des corps en nickel, on peut mesurer des températures jusqu'à 1.000° et un peu au-delà. En employant des thermomètres divisés au 1/50e de degré, les erreurs s'élèvent à 10° environ et avec des instruments divisés en dixièmes de degrés elles vont jusqu'à 25°].

Nous pouvons nous dispenser de décrire ici les différents *hydropyromètres*, les *pyromètres pneumatiques*, le *thermophone* de Wiborgh, parce que ces instruments ne peuvent pas être l'objet d'une application générale.

Pyromètres électriques. — Les pyromètres électriques sont des *pyromètres à résistance* ou des *pyromètres thermoélectriques*; les premiers ne sont presque plus du tout usités, tandis que les derniers, avec quelques pyromètres optiques, sont actuellement très employés, et cela aussi bien pour les recherches scientifiques que pour les usages techniques.

Les *pyromètres à résistance* sont basés sur ce fait que la résistance à la conduction électrique d'un fil de platine varie avec l'accroissement de la température. Comme les résistances électriques peuvent être mesurées avec une grande exactitude, ce mode de détermination de la température devrait donner des résultats très précis, si l'on connaissait exactement les lois de la variation de la résistance du platine avec le changement de la température et si la résistance du fil ne variait pas après chaque exposition à la chaleur. Holborn et Wien ont étudié d'une façon approfondie le côté scientifique du sujet en question. Le premier pyromètre à résistance destiné aux applications techniques a été construit en 1871 par C.W. Siemens. Il trouva tout d'abord un accueil des plus favorables dans l'industrie et son emploi se répandit très rapidement, mais on cessa non moins rapidement de s'en servir. Les indications de l'instrument varient conti-

nuellement, parce que chaque fois qu'on l'expose à l'action de la chaleur la résistance du fil de platine se modifie et le même instrument ne fournit jamais, par conséquent, les mêmes indications. Nous pouvons ici nous dispenser de décrire l'instrument dont il a été parlé longuement dans la première édition française de cet ouvrage (p. 69).

Braun a construit un pyromètre à résistance analogue ; le pyromètre proprement dit offre une assez grande ressemblance avec celui de Siemens, mais le dispositif pour le mercure est un peu différent.

Si, malgré les défauts qui viennent d'être signalés, on voulait se servir de ces pyromètres à résistance, il faudrait au moins les vérifier très souvent.

Pyromètres thermo-électriques. — Depuis la découverte des courants thermiques par Soebeck, différents expérimentateurs ont essayé d'effectuer des mesures de températures à l'aide d'éléments thermiques, mais les résultats qu'ils obtinrent manquaient toujours d'uniformité. Le Chatelier, se basant sur des recherches approfondies, réussit le premier à construire un élément thermique fournissant des résultats satisfaisants. La plupart des métaux subissent des modifications chimiques lorsqu'on les chauffe, un grand nombre deviennent cassants, notamment en présence de gaz réducteurs ; cette propriété se manifeste avec le moins d'intensité avec un alliage de platine et de rhodium. C'est pour cela que le pyromètre de Le Chatelier est formé d'un couple métallique de platine et de platine-rhodium. On peut avec cet appareil mesurer les températures élevées jusqu'à 1.600°, mais il est peu convenable pour les températures inférieures à 600°. Dans ces derniers temps, on a proposé toute une série d'autres couples thermo-électriques, qui sont plutôt destinés à mesurer de basses températures.

Ainsi, Hartmann et Braun livrent au commerce un élément thermo-électrique formé de platine et de platine-nickel, qui est destiné à déterminer les températures jusqu'à 900°. Keiser et Schmidt fournissent des éléments de fer et de constantan (alliage de cuivre, de nickel et de manganèse), qui indiquent les températures de — 190° à + 600°. Paul Braun et Cie fabriquent également des pyromètres de fer et de constantan. D'autre part, Hirschson a construit un thermo-élément de charbon-nickel, qui permet de mesurer les températures jusqu'à 1.250°. Nous devrions mentionner encore un couple thermo-électrique formé d'iridium et d'iridium-ruthénium, qui peut être employé jusqu'à 2.000°. L'élément thermo-électrique le mieux étudié et le plus exact est celui de platine et de platine-rhodium, et c'est aussi le plus employé dans la pratique.

Pyromètre de Le Châtelier, platine et platine-rhodium. — Les forces thermiques d'un élément de platine et d'un alliage de platine avec 10 % de rhodium s'élèvent aux chiffres suivants :

Degrés	Millivolts	Degrés	Millivolts
100	0,57	900	8,37
200	1,26	1000	9,50
300	2,27	1100	10,67
400	3,20	1200	11,88
500	4,17	1300	13,11
600	5,17	1400	14,38
700	6,20	1500	15,69
800	7,27	1600	17,03

La mesure des forces thermiques peut avoir lieu d'après la méthode par compensation ou par voie galvanométrique; dans la pratique industrielle, on emploie la dernière méthode. Mais, comme la résistance du couple thermo-électrique se modifie naturellement à mesure que s'élève la température, on emploie dans tous les cas un galvanomètre de grande résistance.

La résistance du platine est donnée par les formules suivantes :

Entre 0 et 1.000° = W = 11,2 (1 + 0,002 t), d'après Le Chatelier.

Entre 0 et 1.000° = W = 7,9 (1 + 0,0028 t), d'après Holborn et Wien.

La résistance du platine + 10 o/o de rhodium est de :

Entre 0 et 1.000° = W = 27 (1 + 0,0013 t), d'après Le Chatelier.

Avec des fils longs de 1 m. et de 0 m. 005 de diamètre, la résistance, qui est de 2 ohms à froid, devient double à 1.000°. Si l'on prend un galvanomètre avec 200 ohms de résistance et si l'on néglige les variations de résistance du couple métallique, l'erreur est égale à 0,01 o/o. Le plus souvent cette erreur est encore moindre, sauf dans certains emplois industriels. Ainsi, dans les expériences de laboratoire, la longueur chauffée dépasse rarement 0 m. 10, et alors l'erreur se réduit à 0,001 o/o. Comme instrument de mesure pour l'usage dans la pratique, on emploie des galvanomètres à aiguille. Siemens et Halske, ainsi que Keiser et Schmidt, construisent dans les meilleures conditions de pareils galvanomètres pour le pyromètre de Le Chatelier. Le galvanomètre de Siemens a, par exemple, une résistance propre de 385 ohms, la graduation comprend 180°, de sorte que chaque degré correspond à 10 microvolts ; les températures sont également inscrites sur une seconde échelle.

Le Chatelier a, d'après ses mesures des forces thermo-électriques entre 300 et 1.200°, établi pour la force électromotrice à la température t la formule suivante :

$$E = -0,15 + 115\,t.$$

Holborn et Wien sont allés jusqu'à 1.600° et en ont déduit la formule suivante :

$$E = -310 + 8,084\,t + 0,00172\,t^2.$$

La formule convient lorsque la température des extrémités non chauffées est égale à 0°. D'après les nombres de Holborn et Wien, on obtient pour l'élément platine et platine-rhodium la courbe reproduite dans la

figure 19. Le développement extraordinairement uniforme et constant de la courbe montre que cet élément est tout particulièrement convenable pour les mesures de température.

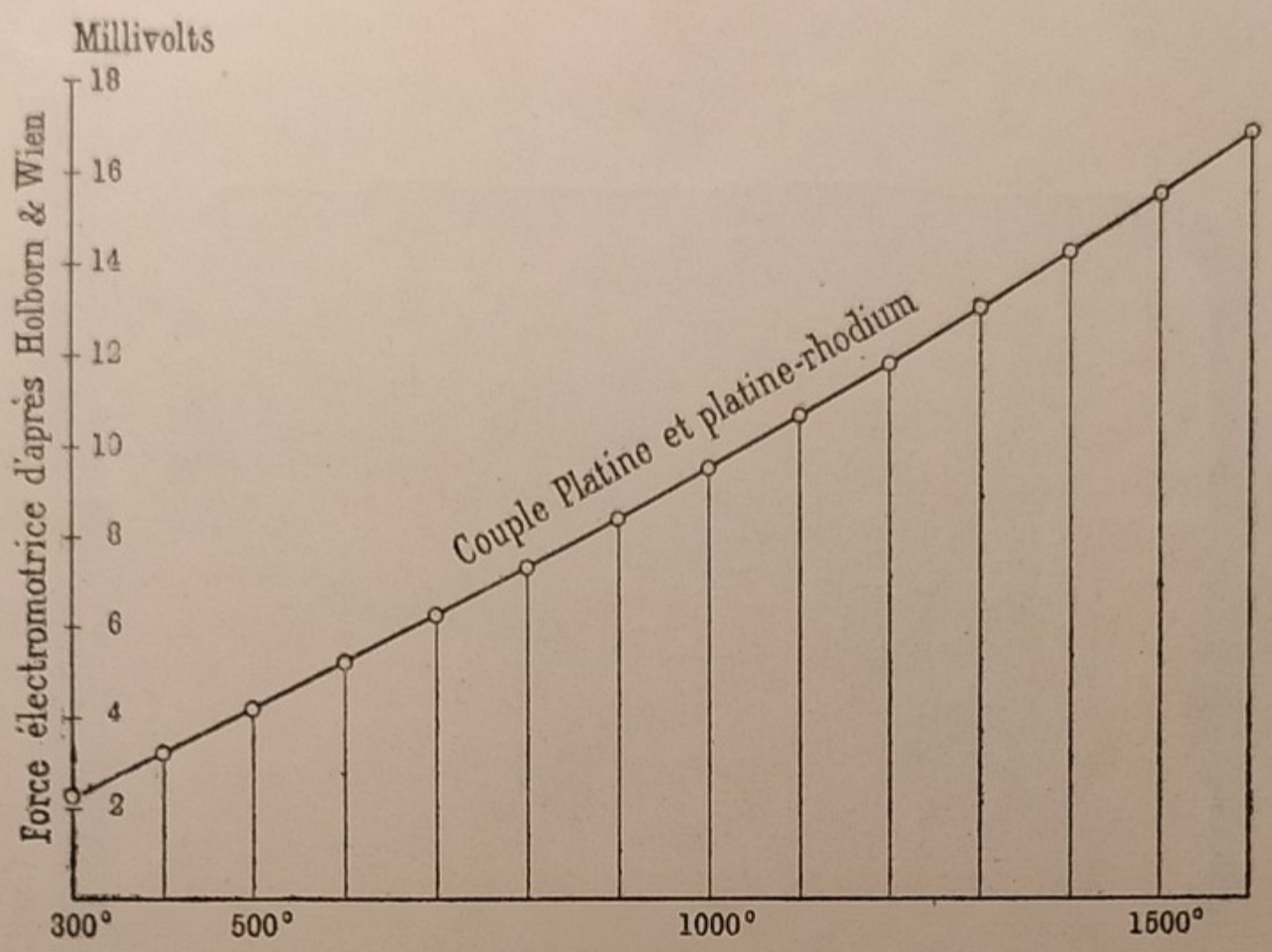

Fig. 19.

Le pyromètre thermo-électrique de Le Chatelier, construit d'après les indications de Holborn et de Wien, se compose de deux fils de 0 mm. 6 de diamètre et d'environ 1 m. 50 de longueur, qui sont réunis ensemble par fusion par une de leurs extrémités et de façon qu'au point de réunion il y ait une petite boule de 0 m. 001 de diamètre. L'un des fils est en platine absolument pur, l'autre se compose d'un alliage de 90 0/0 de platine et 10 0/0 de rhodium. Ces fils sont préparés par la fonderie de platine bien connue de W.-C. Heræus, à Hanau. Ils sont isolés l'un de l'autre par un mince tube de porcelaine. Suivant la nature de la recherche, on emploie le pyromètre nu ou dans un simple étui en porcelaine, ou bien encore, notamment pour le contrôle de foyers, etc., avec une enveloppe protectrice particulière. La disposition de l'élément monté est mise en évidence par la figure 20. Un disque en caoutchouc durci A percé dans son milieu est appliqué par en dessous sur le tube extérieur en porcelaine B. Le renforcement annulaire du tube en porcelaine B se loge dans un évidement du disque A. Entre A et B est placé un cordon

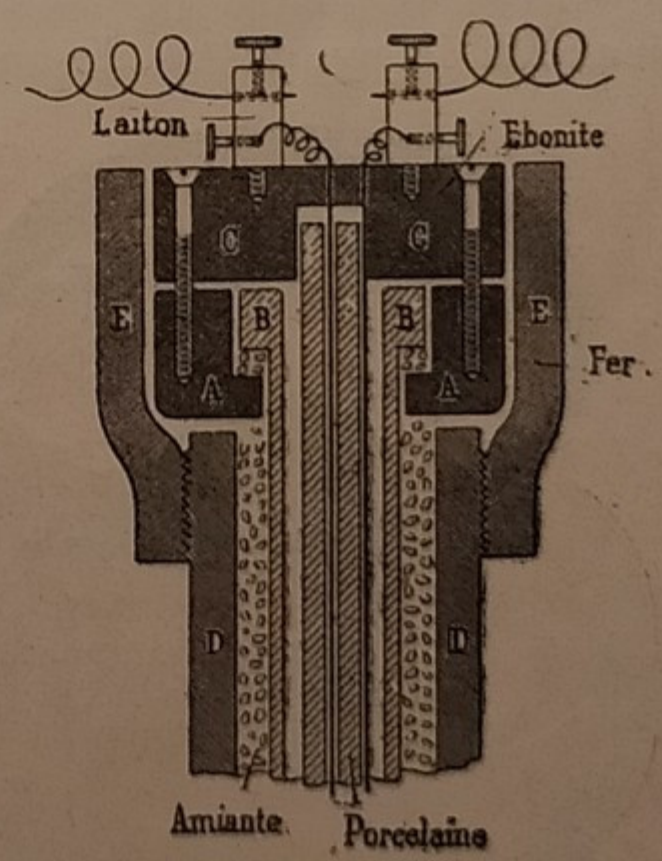

Fig. 20. — Pyromètre thermo-électrique de Le Châtelier; coupe verticale montrant la disposition des fils et de leurs enveloppes.

d'amiante. Le petit tube intérieur en porcelaine monte un peu au-dessus de B et vient se placer par son extrémité supérieure dans une cavité,

Fig. 22. Fig. 21.

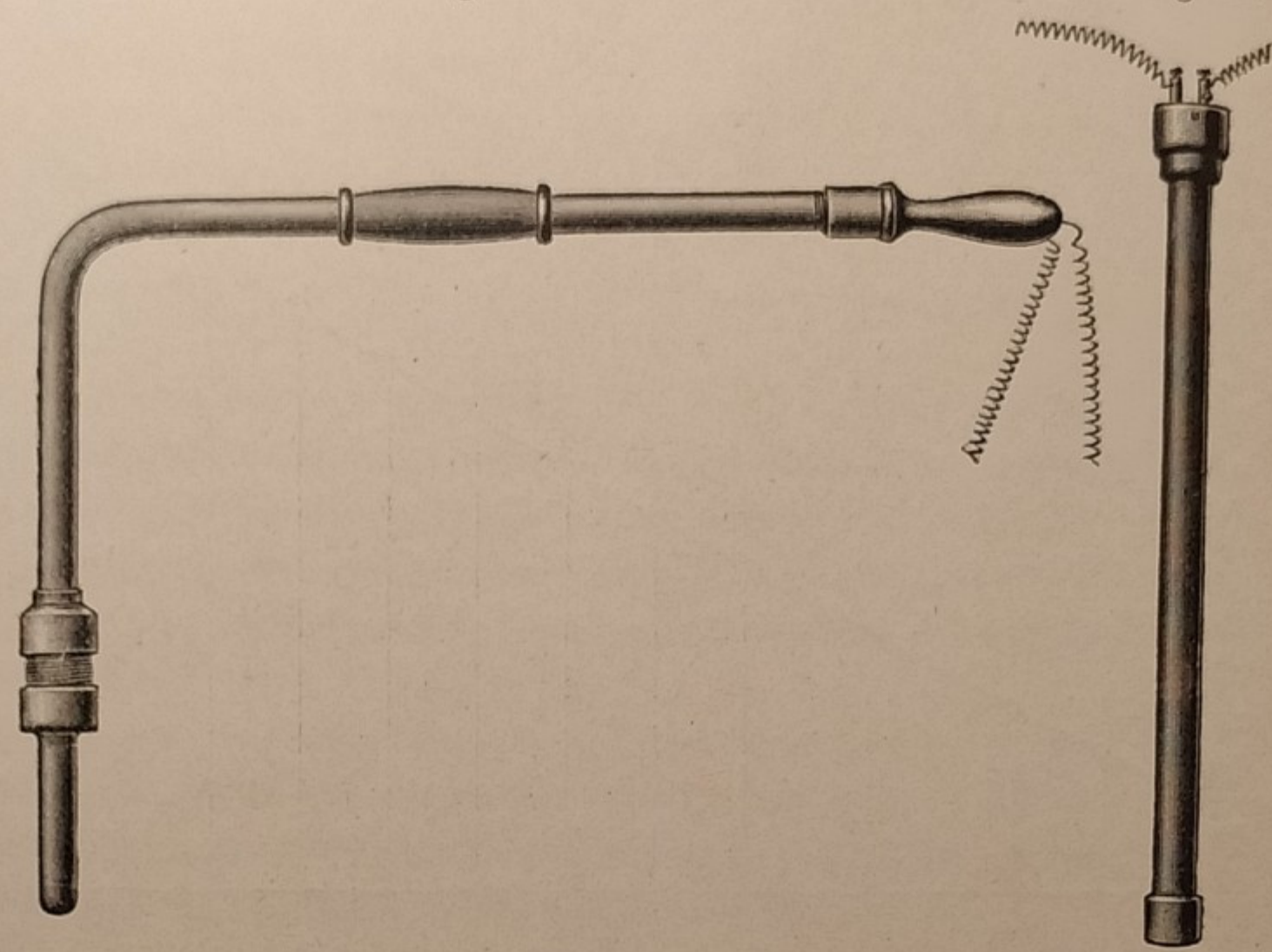

Fig. 21. — Pyromètre thermo-électrique de Le Châtelier disposé pour fours et foyers.

Fig. 22. — Pyromètre de Le Châtelier disposé pour masses en fusion.

ménagée dans le disque en caoutchouc durci C, que traversent aussi les deux fils du pyromètre, lesquels sont maintenus chacun par une borne. A et C sont vissés l'un sur l'autre. Autour du tube extérieur en porcelaine est enroulé un cordon d'amiante et le tout est enfermé dans un tube de fer D. Pour de hautes températures, on remplit l'intervalle entre le tube en fer et le tube en porcelaine avec du sable quartzeux. Le tube de fer D est vissé dans un manchon E, qui est relié aux anneaux en caoutchouc durci. Après avoir desserré les trois vis qui maintiennent le manchon, on peut retirer de l'enveloppe le tube en porcelaine et se servir de l'élément pour effectuer des mesures, sans son enveloppe protectrice.

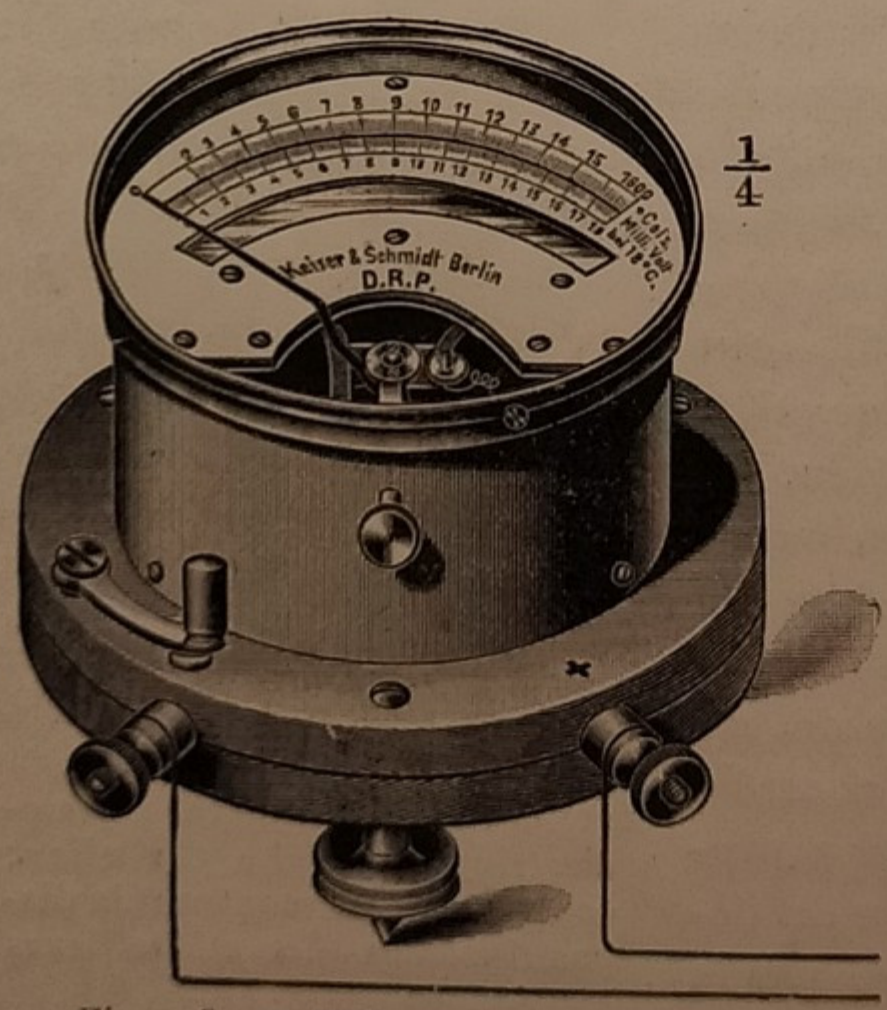

Fig. 23. — Galvanomètre de Keiser et Schmidt.

Pour mesurer la température, on relie les deux extrémités de l'élément, au moyen d'un fil conducteur ordinaire, à un galvanomètre convenable,

on chauffe le point de soudure des deux fils du couple et d'après la force électromotrice on calcule la température ou, ce qui est plus simple, on se

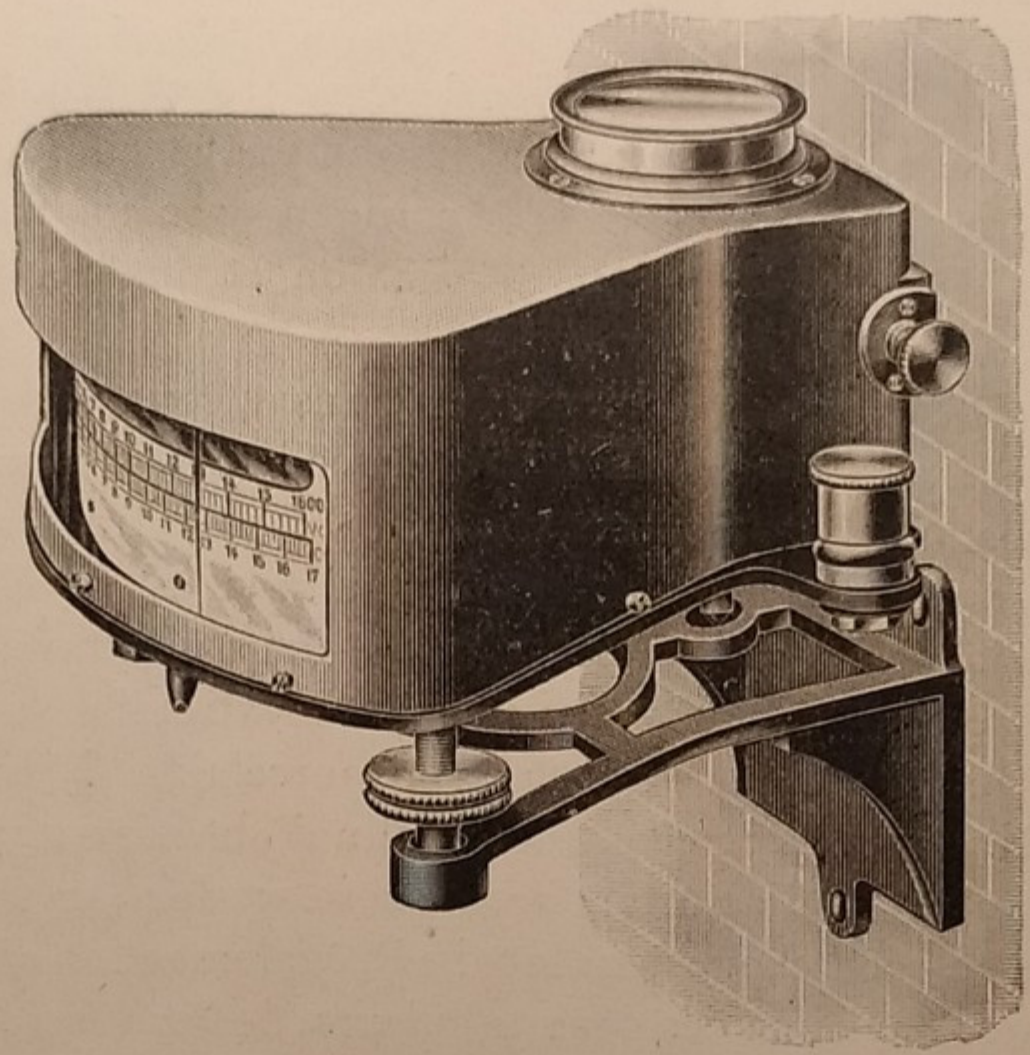

Fig. 24. — Galvanomètre de Keiser et Schmidt à échelle verticale.

sert d'un galvanomètre muni d'une échelle des degrés de température. L'instrument de mesure peut être placé à une distance quelconque du four ou du point chauffé, sans que les mesures en soient influencées. Il faut seulement faire en sorte que la résistance totale du conducteur ne soit pas beaucoup supérieure à 1 ohm. Pour un conducteur de 100 m., un fil de cuivre de 0 m. 002 de diamètre serait encore suffisant. Lors du chauffage de l'élément, il faut faire attention de ne pas le mettre en contact avec des substances qui forment des combinaisons avec les métaux. La figure 23 montre l'élément monté pour fours et foyers ; la figure 22 représente un montage avec un tube protecteur en graphite d'Heræus pour masses en fusion et la figure 23 un galvanomètre avec échelle indiquant les degrés de température ; il est construit d'après le système de Deprez-d'Arsonval, par Keiser et Schmidt. Ces derniers livrent aussi au commerce pour les usages industriels un galvanomètre avec échelle verticale (fig. 24).

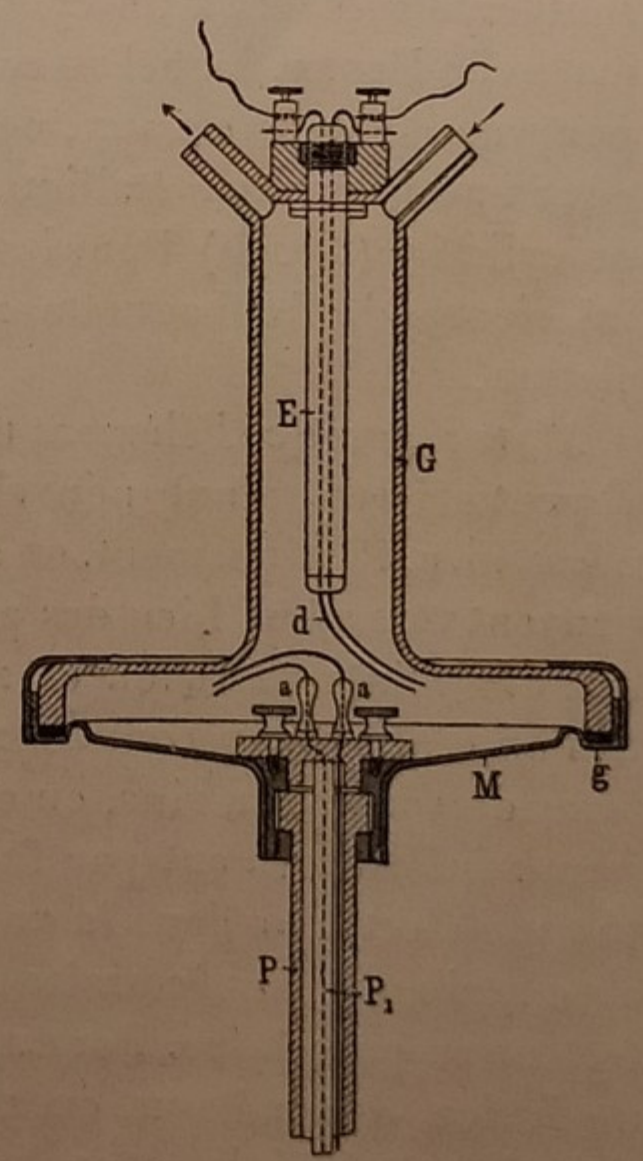

Fig. 25. — Pyromètre thermo-électrique de Siemens et Halske.

Les erreurs d'indication de la température de ces pyromètres ne s'élèvent, suivant HOLBORN et WIEN, à 1.000°, qu'à ± 5°. Les indications de l'instrument ne sont naturellement exactes que lorsque les points de réunion des fils de l'élément avec les fils conducteurs ont la température de 0°. S'ils ont la température du local où se trouve l'instrument (20°) cela n'a pas grande importance pour les mesures techniques, mais s'il s'agit de mesures plus exactes on déterminera avec un thermomètre à mercure la température des points de réunion et on fera la correction nécessaire.

Pour éviter cette correction, SIEMENS et HALSKE construisent un pyromètre avec une forme un peu différente de celle de l'instrument dont il vient d'être question. Dans ce dispositif, l'un des fils traverse également un tube en porcelaine étroit P_1 (fig. 25); celui-ci est enveloppé par un tube en porcelaine P, qui est lui-même placé dans une enveloppe protectrice en fer. En outre, l'instrument porte à son extrémité supérieure une cuvette métallique, sur laquelle un vase en porcelaine G est vissé, avec interposition d'un anneau en caoutchouc, afin d'obtenir un joint hermétique. Les extrémités des fils sortant par *a*, *a* se rendent en traversant des tuyaux souples en caoutchouc dans le tube E, également en caoutchouc, et de là aux bornes. Par l'une des deux tubulures, de l'eau froide coule dans le voisinage des bornes et sort du côté opposé par l'autre tubulure; avec de l'eau glacée, on peut donc maintenir la température des fils à 0°. SIEMENS et HALSKE fournissent également un millivoltmètre pour pyromètres.

HARTMANN et BRAUN ont aussi construit un pyromètre. Ici les fils sont enfermés dans un cylindre en terre réfractaire (chamotte) ou en masse de HECHT, lequel se compose de plusieurs pièces dont chacune est pourvue de trois canaux, deux petits pour recevoir les fils et un grand pour une baguette métallique destinée à maintenir les différentes pièces du cylindre (fig. 26). Pour les températures supérieures à 1.100°, la partie inférieure de la baguette métallique est remplacée par un tube en platine.

Alors même que l'élément thermo-électrique ne semble pas endommagé, il peut arriver qu'une nouvelle graduation exacte de l'élément devienne nécessaire. Pratiquement, on se sert pour cela de *points* dits *fixes*. Ceux-ci peuvent être aussi bien des points d'ébullition de substances chimiques que des points de fusion de métaux convenablement choisis (voy. p. 80). Si l'on doit avoir recours aux points d'ébullition de l'eau, de la naphtaline, du soufre, du zinc, on chauffe ces substances dans un tube de verre fermé inférieurement par fusion à la lampe et l'on suspend le couple thermo-électrique dans la vapeur. Mais pour ne pas détériorer le couple avec le zinc, il est nécessaire avec ce métal de le placer dans un tube protecteur en porcelaine. Pour mettre au point la graduation d'après le point de fusion des métaux, on plonge le couple thermo-électrique protégé dans le métal fondu et on laisse refroidir; au point de solidification la température reste alors stationnaire pendant un certain temps.

Ces pyromètres de LE CHATELIER ont été employés avec succès dans de

nombreuses branches d'industries. On les a aussi fréquemment munis d'appareils enregistreurs automatiques (voy. plus loin).

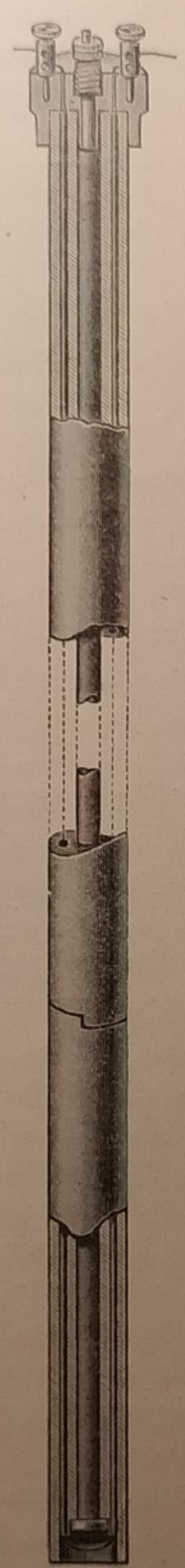

Fig. 26. — Pyromètre thermo-électrique de Hartmann et Braun.

Fig. 27. — Pyromètre thermo-électrique Le Châtelier-Pellin.

Sous la forme indiquée par HOLBORN et WIEN, le pyromètre de LE CHATELIER est employé en Allemagne depuis plus de 10 ans et il a toujours donné des résultats très satisfaisants.

[Tel que le construit Ph. Pellin, ingénieur à Paris, le couple thermo-électrique de Le Chatelier est représenté par la figure 27. La jonction des fils est faite par une torsade dont l'extrémité est soudée à la soudure autogène par fusion du platine au moyen du chalumeau oxhydrique. (Ce point de fusion permet de régler la marche de l'aiguille du galvanomètre

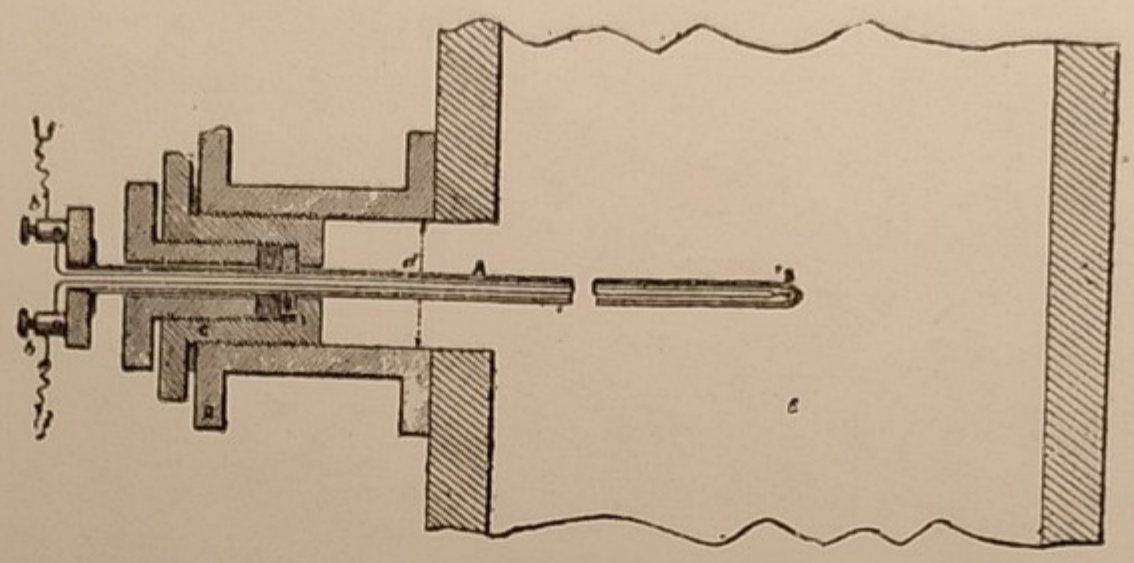

Fig. 28. — Pyromètre thermo-électrique de Le Châtelier-Pellin disposé dans un courant d'air chaud.

et de déterminer le point de l'échelle correspondant à 1.780°). Les fils du couple sont isolés sur toute leur longueur par des cylindres en terre réfractaire, percés parallèlement dans le sens de la longueur de deux trous de 0 m. 001, à travers lesquels on fait passer les fils ; ces cylindres sont renfermés dans une canne en nickel ; la soudure dépasse les isolants et la canne qui les contient de 0 m. 05 environ. De petits tubes en porcelaine servent à protéger cette soudure. L'autre extrémité de la canne en nickel porte une petite poignée en bois, sur laquelle se trouvent extérieurement les bornes de prise de courant et intérieurement deux pinces qui limitent la longueur du couple, ainsi que deux bobines, sur chacune desquelles est enroulée une longueur supplémentaire de fils du couple, ce qui permet d'en faire sortir une nouvelle quantité en cas d'avarie de la soudure.

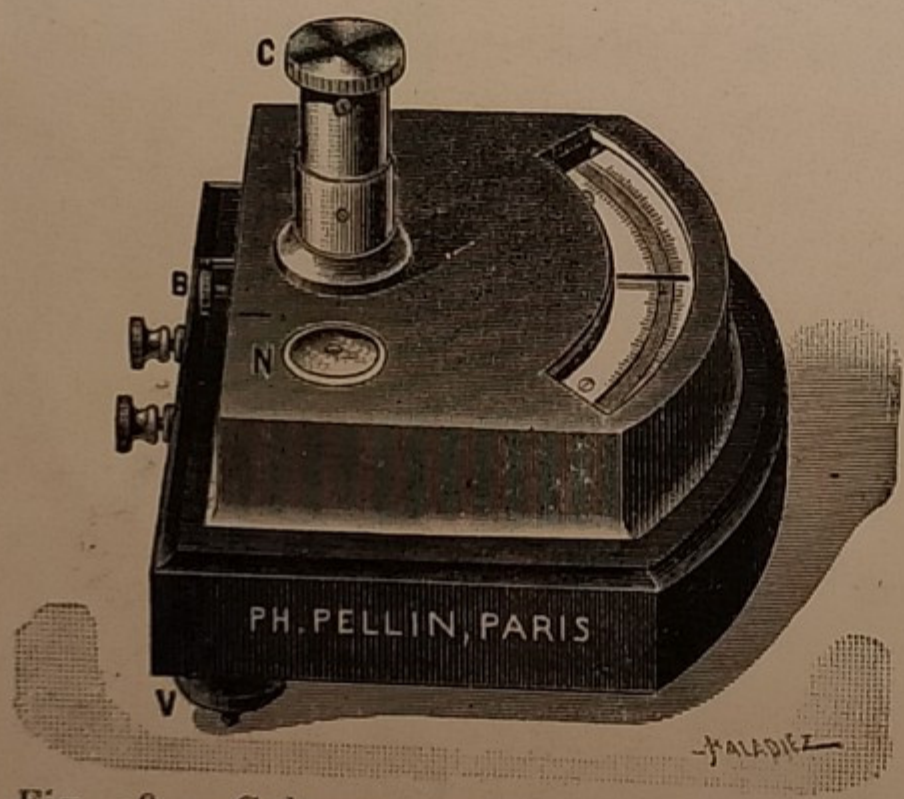

Fig. 29. — Galvanomètre pyrométrique à lecture directe de Le Châtelier-Pellin.

Lorsque le couple thermo-électrique doit être placé à demeure dans un courant d'air chaud, on le dispose comme le montre la figure 28 : la soudure, les fils du couple isolés par une torsade d'amiante sont placés dans un tube en nickel A, fermé à une de ses extrémités, de manière à éviter toute action oxydante ou réductrice ; ce tube porte à une distance convenable, du côté de l'extrémité ouverte, une bague en fer B, qui est maintenue dans un presse-étoupe C, qu'on peut fileter extérieurement et fixer sur la tubulure filetée D de la conduite d'air chaud E. Les extrémi-

tés du couple constituant les pôles sont réunies à deux bornes b, b', mises en communication au moyen de fils avec les bornes du galvanomètre. On peut disposer ainsi un certain nombre de couples en divers points d'une conduite d'air chaud et les réunir successivement au moyen d'un commutateur au galvanomètre, pour connaître les températures aux divers points correspondants de la conduite.

Le *galvanomètre à lecture directe* construit par Pellin pour le couple thermo-électrique de Le Chatelier, est représenté par la figure 29. C'est un instrument robuste, établi pour les usages industriels. Il se compose d'un aimant en acier au tungstène logé dans le socle de l'appareil (un centrage précis de l'armature cylindrique permet d'obtenir un champ circulaire très uniforme), d'un cadre mobile et d'une suspension en fil de platine. Le fil qui est en communication avec la masse et qui forme un pôle sert de support au cadre mobile constitué par un enroulement de fil de maillechort ; il sert également de conducteur, étant réuni à l'une des extrémités de la bobine. L'autre extrémité du fil du cadre est reliée à une spirale en fil de platine, isolée de la masse, formant le second pôle de l'appareil. Le cadre tend à se mettre dans un plan perpendiculaire à celui de l'aimant, sous l'action du courant du couple, la torsion du fil de suspension s'oppose en partie à l'action du courant et ce cadre s'arrête dans une position d'équilibre, qui dépend de la force du courant et de la valeur du couple de torsion.

L'appareil est gradué en millivolts et en degrés de température. Une aiguille en aluminium, terminée en lame de couteau, se déplace sur la double division, dont l'échelle totale est établie pour 800 ou 1.600 degrés, suivant qu'on veut employer un couple de fer et constantan [1] ou de platine et platine-rhodium.

Ce galvanomètre pyrométrique peut être installé à n'importe quelle distance du couple thermo-électrique et ses indications ne sont pas sujettes aux influences magnétiques extérieures, grâce au principe de sa construction (cadre mobile en champ magnétique permanent).

Avant de se servir de l'appareil, il faut : 1° Règler son horizontalité, en agissant sur les vis calantes v, v' (dont v est seule visible sur la figure) du socle, de manière à ce que la bulle d'air du niveau N soit bien centrée. 2° Rendre l'équipage libre, en dévissant le bouton B et amener l'aiguille au zéro, au moyen du bouton C, qui tourne au centre dans un logement pratiqué à la partie supérieure de l'appareil. La hauteur de l'équipage et par conséquent de l'aiguille, *est réglée une fois pour toutes* par le constructeur.

[1] [Dans certaines industries, les températures à déterminer ne dépassant pas 800°, il est convenable pour la mesure de ces températures d'employer le couple fer et constantan, qui possède tous les avantages du couple platine et platine-rhodium et est en outre moins cher que ce dernier. Le galvanomètre à lecture directe fonctionne aussi bien avec l'un ou l'autre de ces couples. Dans le cas du couple platine et platine-rhodium, la graduation en températures de l'appareil est de 0 à 1.600° pour toute l'échelle, tandis qu'avec le couple fer-constantan, la graduation totale de l'échelle est donnée pour 0 à 800°].

Pour le transport de l'appareil d'un endroit dans un autre, il convient de ne jamais oublier de caler l'équipage mobile à l'aide du bouton B ; sans cette précaution, on risquerait de casser la supension.

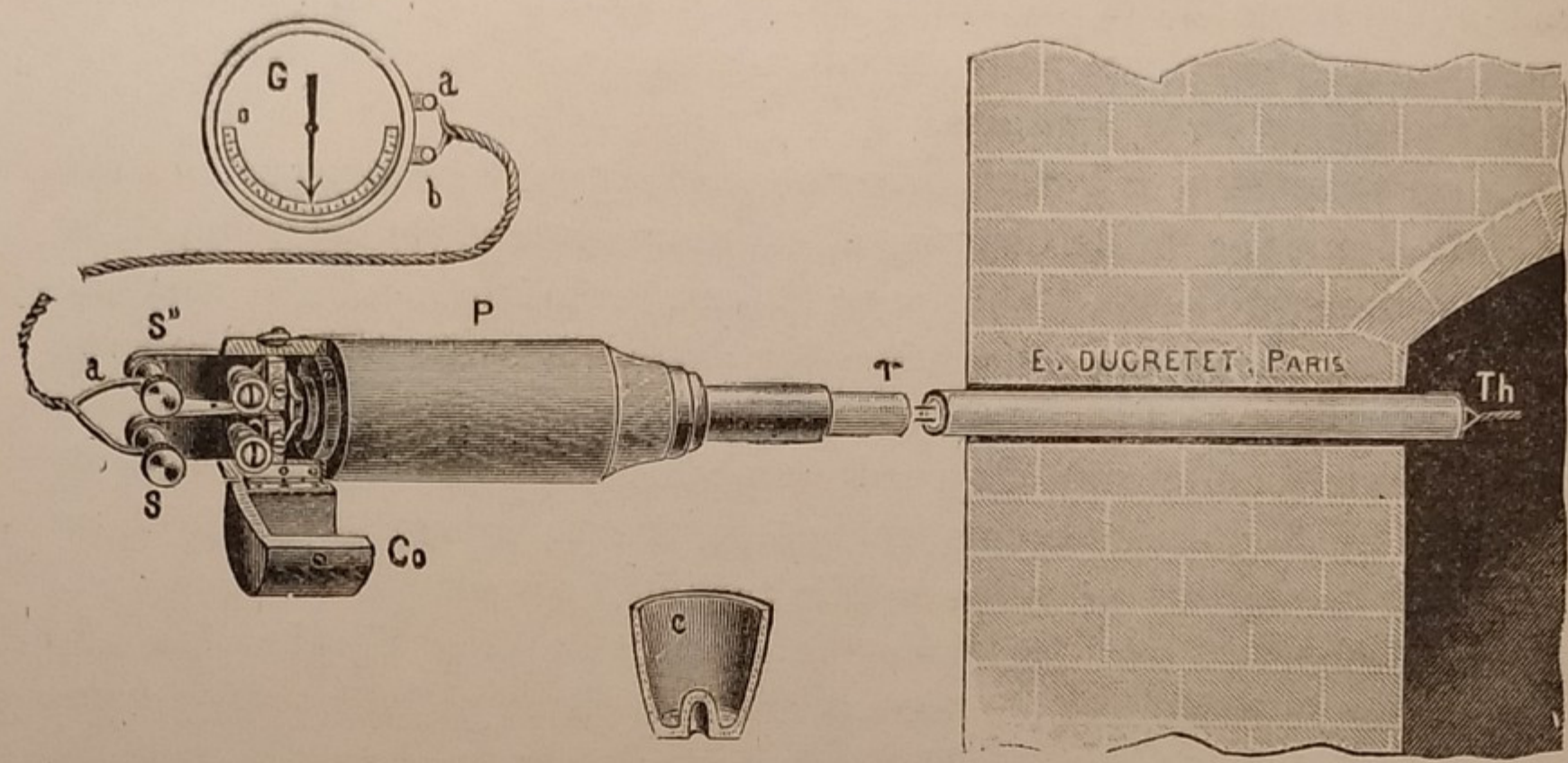

Fig. 30. — Couple de Le Châtelier-Ducretet, disposé pour l'observation de la température dans un four.

Dans le couple de Le Chatelier construit par Ducretet, les fils de platine et de platine-rhodium sont logés dans un tube en porcelaine T (fig. 30), où ils sont maintenus par des tubes en terre réfractaire ; le tube en porcelaine est quelquefois remplacé par un tube en fer. Dans les deux cas, l'extrémité de ces tubes est fixée à un manche en bois dur P, avec attaches intérieures recevant une provision de quelques centimètres de fil du couple et deux bornes de prises de courant qui reçoivent chacune une des extrémités du câble *a*, *b*, les deux autres allant au galvanomètre G. Cet ensemble, à partir de SS'', forme la soudure froide et cette partie, étant à la température ambiante sensiblement constante, n'amène aucune erreur sensible pour les mesures industrielles. La figure montre la canne pyrométrique introduite à l'intérieur d'un four. Pour éviter, dans certains cas, l'action d'une atmosphère réductrice ou celle de vapeurs métalliques, il convient d'entourer la torsade du couple T*h* d'un petit cylindre en argile (que l'on confec-

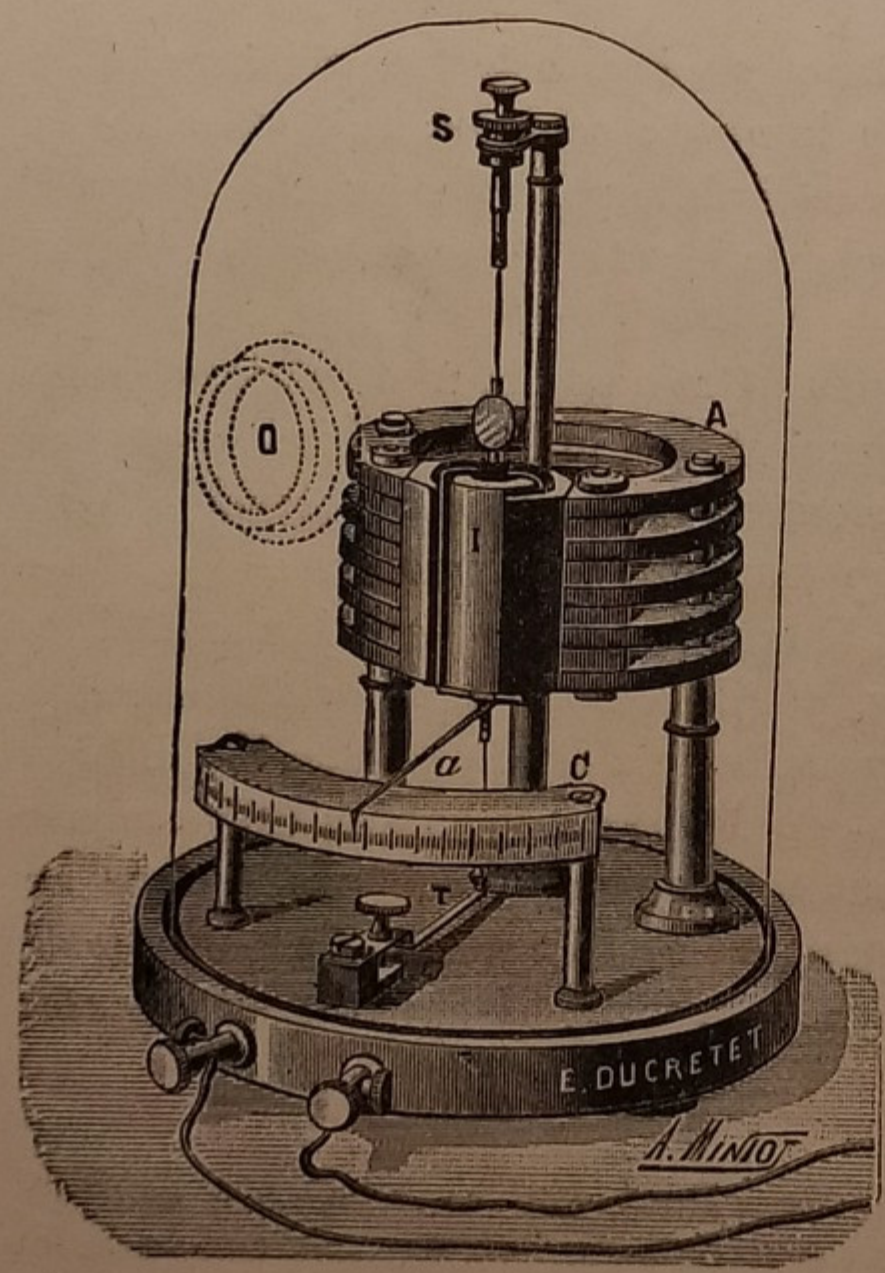

Fig. 31. — Galvanomètre pyrométrique à lecture directe de Ducretet.

tionne soi-même); on peut aussi placer le couple dans un petit manchon en terre réfractaire.

Le galvanomètre pyrométrique que Ducretet construit pour son couple de Le Chatelier est un appareil à circuit mobile dans un champ magnétique intense, du système de Deprez et d'Arsonval. Le modèle de Ducretet (fig. 31) est à aimants superposés produisant un champ magnétique puissant et homogène, dans lequel se déplace le circuit galvanométrique; la disposition de ses armatures permet d'obtenir une grande course avec une certaine proportionnalité.

L'appareil est apériodique et d'une grande sensibilité. Le galvanomètre est placé à une certaine distance du four sur des supports solides; les conducteurs *a* et *b* (fig. 30) doivent avoir une résistance à peu près nulle.

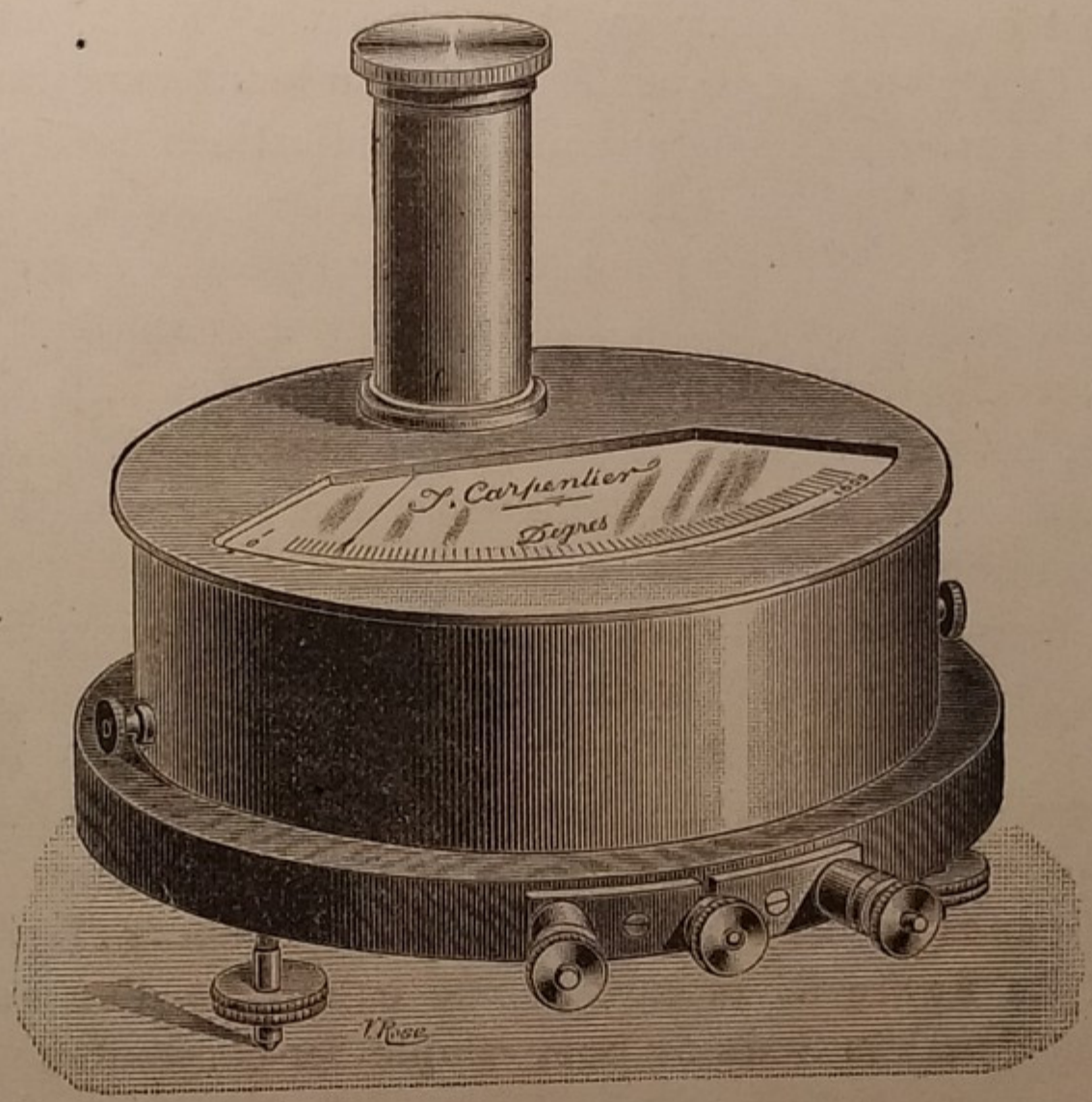

Fig. 32. — Galvanomètre pyrométrique à lecture directe de Carpentier.

Les déviations sont lues soit directement sur le cadran C (fig. 30), soit par projection sur une échelle divisée, en faisant tomber un rayon lumineux sur le miroir fixé à la monture du cadre mobile. La lecture directe sur le cadran C est préférable. Le galvanomètre est étalonné en plaçant successivement la torsade T*h* du couple dans l'eau bouillante (100°), dans du plomb fondu (325°), dans du mercure en ébullition (358°), dans du soufre en ébullition (448°4), dans de l'aluminium fondu (625°), dans du sélénium en ébullition (665°), dans de l'or fondu (1.045°). Pour préserver la torsade T*h* de l'action de certains métaux en fusion, on peut la placer dans le creuset en plombagine C (fig. 30) de forme spéciale, aussi employé par Robert Austen.

Le galvanomètre pyrométrique à lecture directe construit par J. Car-

PENTIER est également du type DEPREZ et d'ARSONVAL. Cet appareil, tel qu'il est employé pour la mesure des températures comprises entre 500 et 1.600°, est représenté par la figure 32. De la lecture faite, il suffit de retrancher la température ambiante pour avoir exactement celle du milieu étudié].

Dans ces derniers temps, on a aussi construit, outre le pyromètre thermo-électrique de LE CHATELIER, quelques autres instruments destinés la plupart à la détermination de plus basses températures et sur la valeur desquels on ne peut pas encore se prononcer, leur introduction dans la pratique étant encore trop récente.

HARTMANN et BRAUN livrent au commerce, pour les températures jusqu'à 900°, un élément platine et platine-nickel, qui serait presque deux fois plus sensible que le couple platine et platine-rhodium. L'enveloppe protectrice est construite exactement comme il a été dit précédemment (p. 98, fig. 26). DE GRAHL, RADES et SCHUMANN [1] ont expérimenté l'exactitude de cet instrument, en comparant les indications de la température d'un foyer de chaudière fournies par le pyromètre avec celles d'un thermomètre à mercure. Si l'on ajoute la température aux bornes aux indications du pyromètre, on obtient des valeurs qui concordent à quelques degrés près avec les indications du thermomètre. Pour les variations de température, les indications du pyromètre sont toutefois en retard de 4 min. 4; mais avec de hautes températures ces erreurs de retard sont toujours peu importantes.

Pour les températures jusqu'à 600°, KEISER et SCHMIDT, PAUL BRAUN ET Cie, ainsi que SIEMENS et HALSKE construisent des pyromètres en cuivre et constantan. D'abord la matière du couple thermo-électrique est naturellement beaucoup moins chère que pour les couples en platine, ensuite on peut employer des galvanomètres d'un prix moins élevé, notamment si l'on établit dans un tube protecteur deux ou plusieurs éléments montés en tension. La figure 33 montre la vue extérieure d'un galvanomètre construit par KEISER et SCHMIDT pour couple fer-constantan; le galvanomètre peut être suspendu verticalement ou placé horizontalement; l'aiguille est réglée sur 20°, ce qui correspond à peu près à la température entourant les bornes. Les fils conducteurs allant du galvanomètre au couple doivent avoir une résistance de 0 ohm 05. PAUL BRAUN ET Cie fournissent un galvanomètre un peu différent, qui est représenté par la figure 34. Il est relié à l'élément monté comme ceux que l'on emploie pour les surchauffeurs de vapeur; le collet sert alors pour fixer l'instrument de façon à empêcher toute issue de vapeur. Sur les galvanomètres, on peut, au moyen d'une vis, amener l'aiguille sur la température correspondant à celle des extrémités des fils reliées aux bornes. DE GRAHL a aussi effectué avec ces instruments des mesures comparatives avec un thermomètre à mercure. Les lectures directes peuvent différer beaucoup de la réalité (jusqu'à 40-50°), mais si on retranche le degré sur lequel le

[1] *Zeitschr. für Dampfkessel und Masch.-Betrieb*, 1904, p. 47.

galvanomètre a été réglé (par exemple, 18°) et si l'on tient compte de la température réelle aux bornes, 53° (53 — 18 = 35°, pendant que la différence moyenne s'élevait dans un cas à 40°), la différence réelle ne s'élève également ici qu'à un petit nombre de degrés (5°).

Le couple thermo-électrique le plus nouveau est la combinaison de nickel et de charbon imaginée par F. Hirschson[1] et construite par Braun et Cie. Afin que pendant le chauffage le charbon ne subisse aucune altération, l'élément est placé dans un tube en porcelaine hermétiquement clos. La figure 35 montre la disposition intérieure du couple charbon-nickel tout monté. Le charbon *c* est en forme de tube, il est traversé dans toute sa longueur par le fil de nickel, isolé par un tube de porcelaine. Le

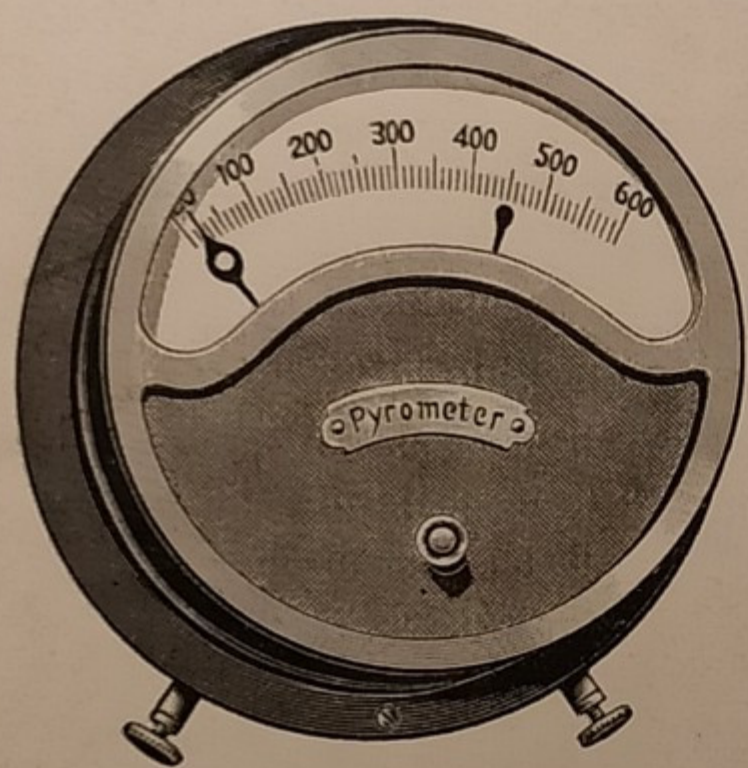

Fig. 33. — Galvanomètre de Keiser et Schmidt pour couple fer-constantan.

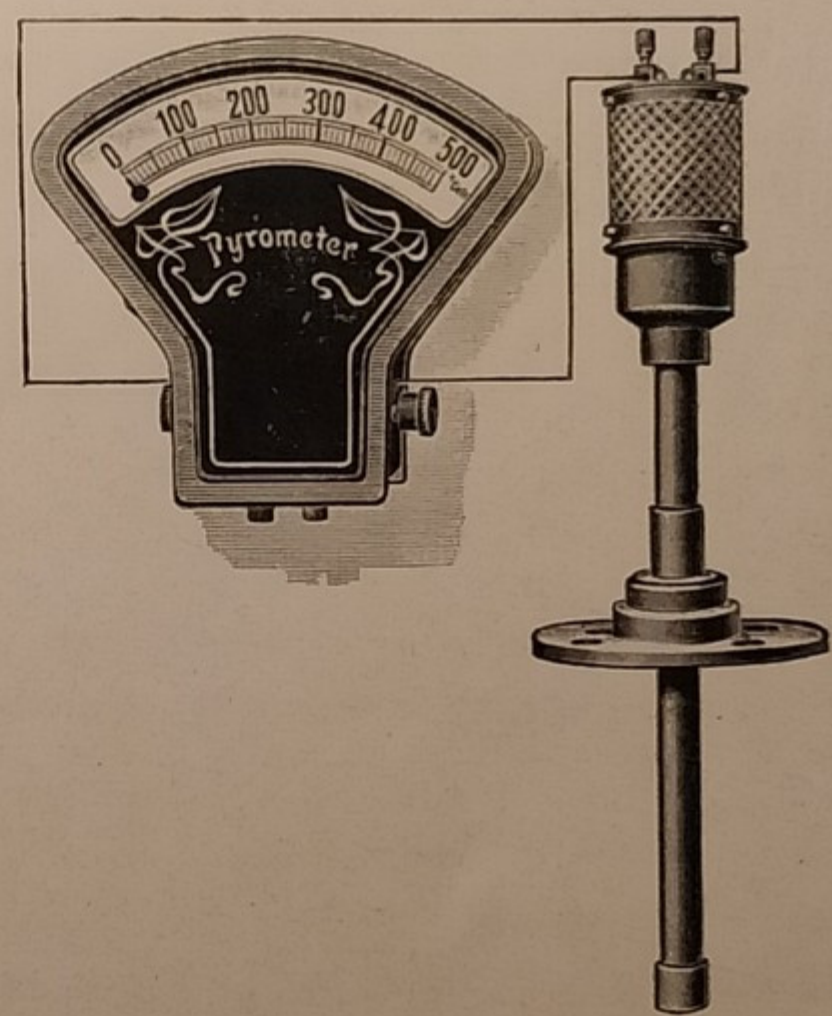

Fig. 34. — Galvanomètre de P. Braun et Cie, avec couple monté pour surchauffeur de vapeur.

fil de nickel, là où se trouve le point de réunion, n'est pas mis directement en communication avec le charbon, parce que au rouge blanc le nickel est facilement rendu cassant par le charbon ; on interpose donc entre les deux une pièce en fer *g*. Le charbon est enveloppé par le tube en porcelaine *d*, qui, isolé par des fils d'amiante *e*, est placé dans une enveloppe protectrice en fer *f*. Aux bornes, la tête de l'instrument est perforée comme un tamis, afin de mieux refroidir les fils de jonction. Le couple permet la détermination des températures jusqu'à 1.250-1.300° ; il possède une force électromotrice assez élevée et une très faible résistance intérieure invariable. A cause de cela, il est possible d'employer des galvanomètres avec des résistances de 500 à 600 ohms. Dans ce couple, la force électromotrice augmente avec la température plus fortement que

[1] *Chem.-Zeitung*, 1905, p. 185.
[2] *The Metallographist*, 1900, p. 41.

celle-ci, la mesure est par conséquent plus exacte aux hauts degrés de température.

Pour que l'on puisse comparer les différents couples thermo-électriques, nous donnons la figure 36, d'après les résultats des essais de l'Ins-

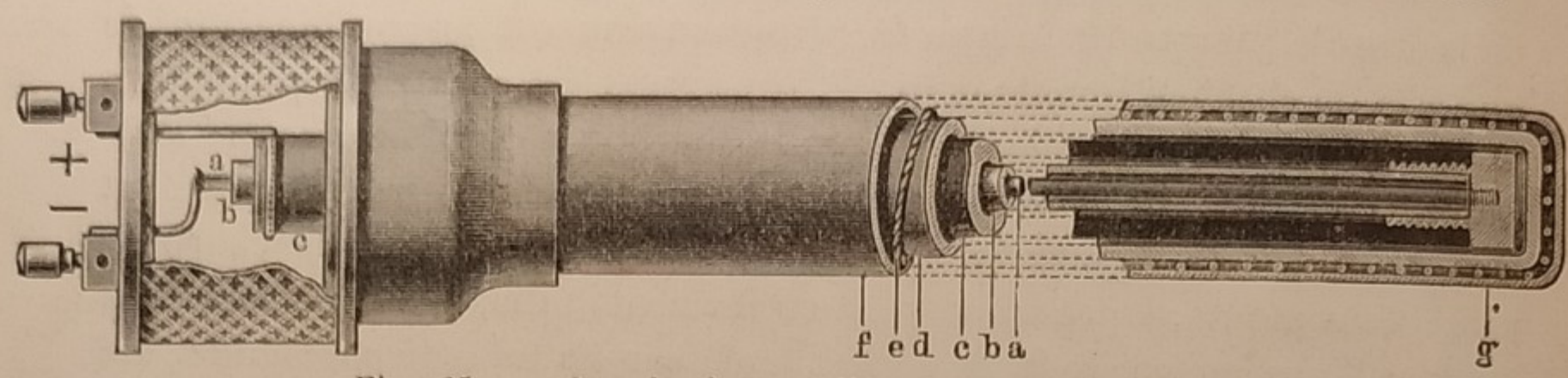

Fig. 35. — Couple thermo-électrique de Hirschson.

titut impérial physico-technique, les courbes des forces électromotrices des couples : fer-constantan, charbon-nickel, platine-platine-rhodium à différentes températures.

Les pyromètres thermo-électriques sont maintenant employés partout

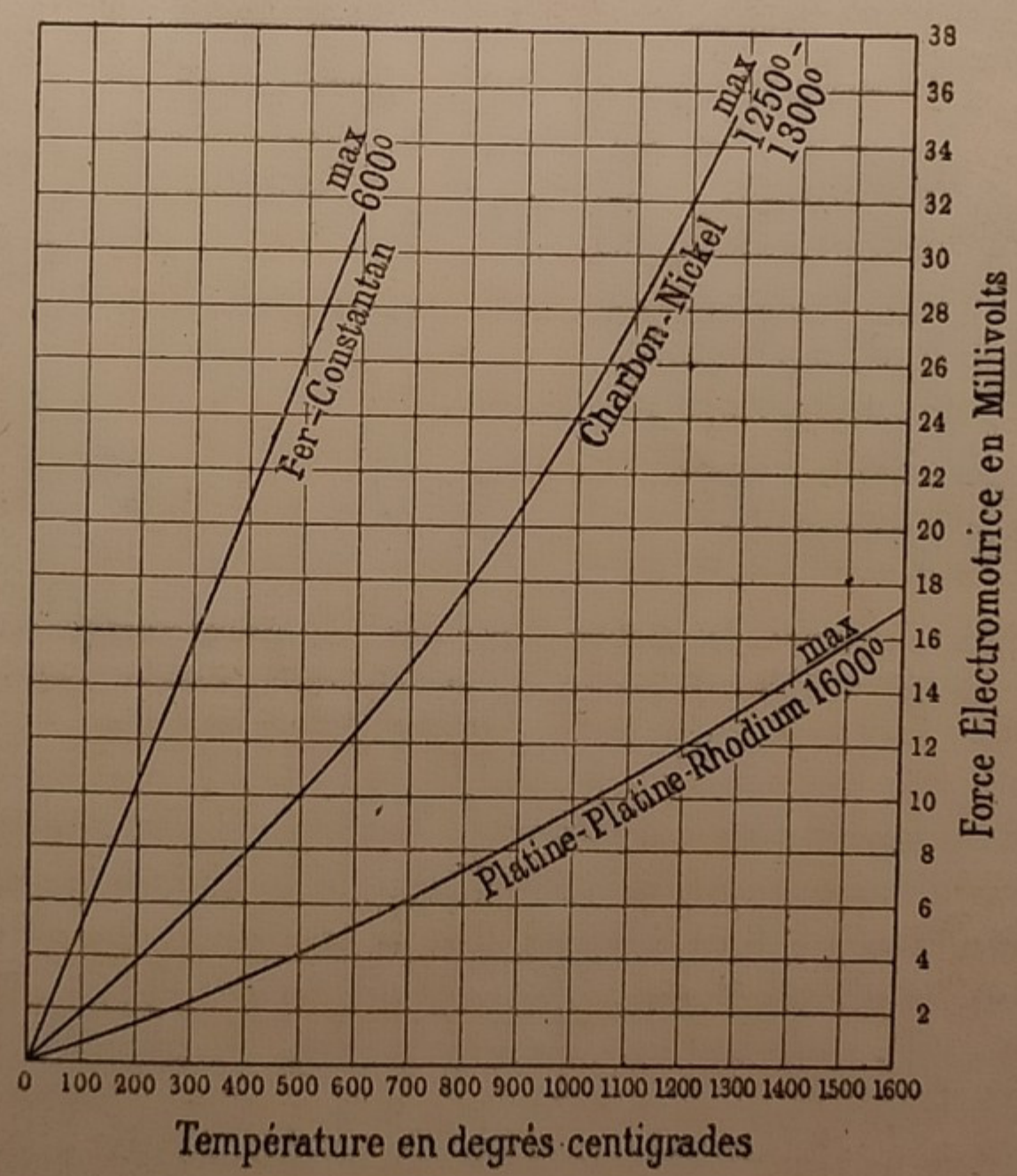

Fig. 36. — Comparaison des différents couples thermo-électriques.

dans la pratique : dans les usines métallurgiques pour la mesure de la température du vent des fours à réchauffer et des fours à souder, dans les usines à gaz, dans les fabriques de poteries et aux usages les plus différents dans l'industrie chimique. Dans les laboratoires scientifiques, les pyromètres thermo-électriques sont indispensables.

Pyromètres optiques. — Cette méthode de mesure des températures est basée sur ce fait, que des corps soumis à l'action de la chaleur, la température variant, éprouvent eux-mêmes des variations dans l'émission de leurs rayons lumineux. Le mode des mesures ou pour parler plus exactement le mode d'évaluation des températures le plus ancien de tous est la méthode encore fréquemment usitée dans la pratique métallurgique, qui consiste à apprécier la température *d'après la couleur de la matière incandescente*..

Dans ces derniers temps, White et Taylor, ainsi que Howe ont déterminé exactement, à l'aide du pyromètre de Le Chatelier, les températures correspondant aux couleurs d'incandescence Ils ont obtenu les nombres suivants :

Howe	Degrés	White et Taylor	Degrés
Première incandescence visible.	475	—	—
Rouge sombre.	550-625	Rouge sombre.	566
		Rouge cerise foncé.	635
Rouge cerise plein.	700	Rouge cerise	746
Rouge clair	850	Rouge clair	843
—	—	Orange	899
Rouge jaune.	950-1000	Orange clair.	941
		Jaune	996
Jaune clair	1050	Jaune clair	1079
Rouge blanc.	1150	Rouge blanc.	1205

Mais ce mode d'appréciation de la température exige une très grande habitude, car il dépend beaucoup de la sensibilité des différents yeux pour la différenciation des couleurs et il ne donne naturellement que des valeurs approximatives. C'est pour cela que l'on s'est tourné vers d'autres méthodes optiques plus exactes.

[*Pyromètre optique de Le Châtelier.* — Le Chatelier, se basant sur l'idée émise par Ed. Becquerel de ramener la mesure des températures élevées à la mesure de l'intensité des radiations rouges émises par les corps incandescents, a imaginé un dispositif approprié à ces mesures, et il a en même temps déterminé la loi de radiation des corps, en fonction de la température. Ce dispositif, le *pyromètre optique de* Le Chatelier (fig. 37 et 38). consiste en un photomètre dérivé du système de Cornu. Il comprend un oculaire G, à travers lequel on vise l'image du corps dont on veut déterminer la température, et celle de la flamme d'une petite lampe à essence servant d'étalon d'intensité lumineuse. Cette lampe L, placée sur le côté, forme une image à travers l'objectif ; la lumière est envoyée dans la direction de l'œil par le miroir M. L'objectif O fournit une image du corps dont on veut déterminer la température. L'appareil est réglé de façon que les deux images soient coupées par l'arête du miroir et viennent, par suite se juxtaposer, ce qui facilite les comparaisons de leurs intensités lumineuses. On égalise d'abord approximativement ces intensi tés, en plaçant en E des verres absorbants foncés, puis on l'achève au

moyen d'un diaphragme, dit œil de chat, placé en D, dont on peut faire varier l'ouverture en suivant ces variations sur une graduation. L'intensité de la lumière émise est déterminée par le nombre de verres absor-

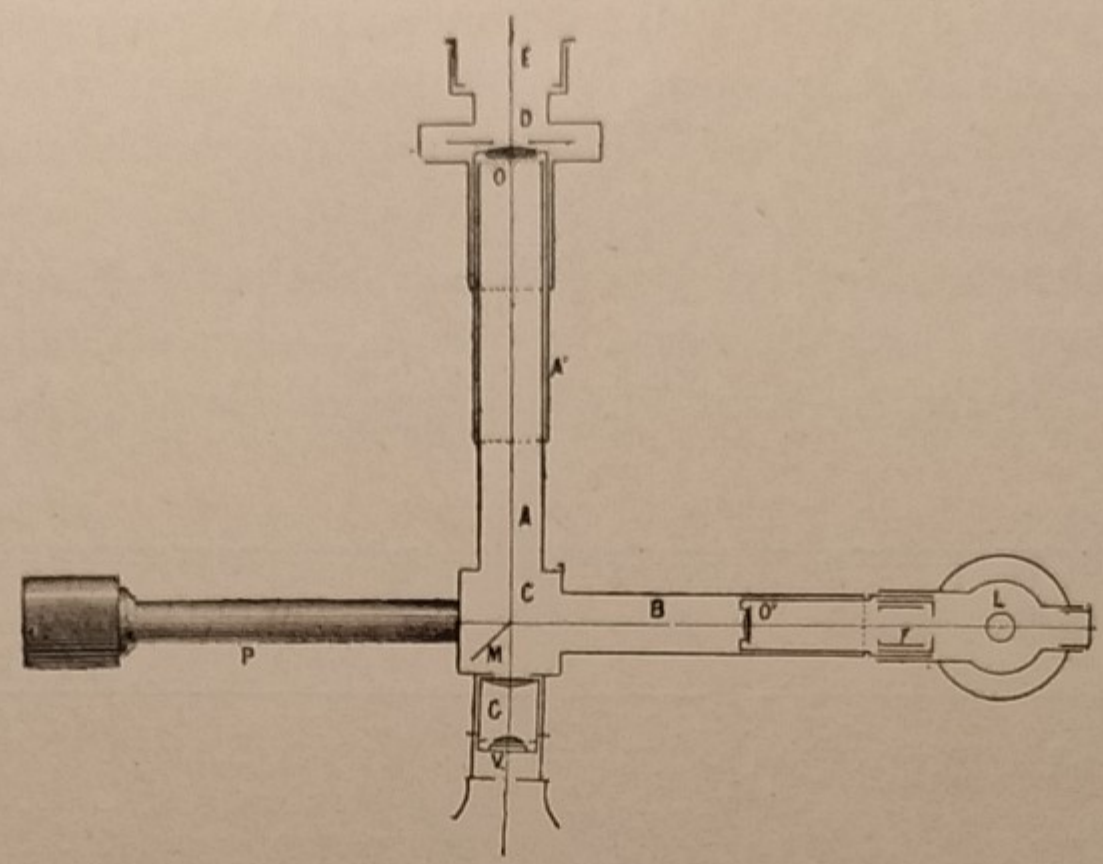

Fig. 37. — Pyromètre optique de Le Châtelier ; coupe horizontale

bants et l'ouverture du diaphragme, qui ont amené l'image à avoir la même intensité que celle de la petite lampe à essence. En avant de l'oculaire, en V, se trouve le verre rouge monochromatique.

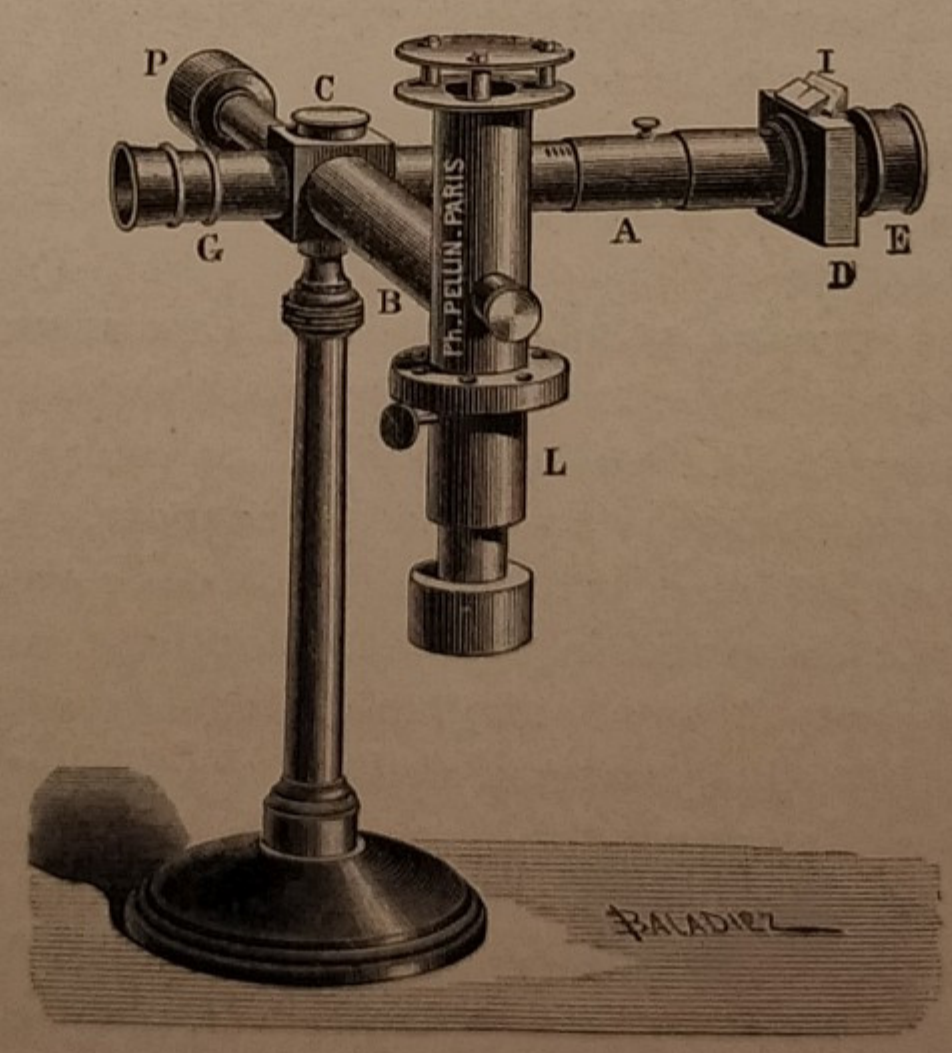

Fig. 38. — Pyromètre optique de Le Châtelier ; vue d'ensemble.

Le Chatelier a fait une première graduation de son pyromètre en mesurant l'éclat d'oxyde de fer chauffé sur la soudure d'un couple thermo-électrique, et en admettant que pour le rouge, le pouvoir émissif de ce

corps est égale à l'unité. Il a trouvé une loi de variation de l'intensité des radiations rouges en fonction de la température, qui est représentée par la formule suivante :

$$I = 10^{6,7}.T - \frac{3210}{T},$$

dans laquelle l'unité d'intensité correspond à la région axiale la plus brillante de la flamme d'une bougie ; T est la température absolue.

Dans le tableau suivant sont indiquées, d'après Le Chatelier, l'intensité des radiations rouges émises par les corps d'un pouvoir émissif égal à l'unité et les températures correspondantes :

Intensités	Températures	Intensités	Températures
0,00008	600°	3,35	1400°
0,0046	800	12,90	1600
0,078	1000	39,00	1800
0,64	1200	93,00	2000

Cette graduation convient pour tous les corps placés dans un four à la même température, et pour tous les corps noirs, quelle que soit la température ambiante. Mais une graduation spéciale est nécessaire lorsqu'il s'agit de corps d'un pouvoir émissif relativement faible et exposés à l'air libre, en dehors d'un four. En effet, dans le four, les radiations du pouvoir diffusif viennent s'ajouter aux radiations du pouvoir émissif, et la somme est égale à l'unité. Quant au pouvoir émissif de l'oxyde de fer, du charbon, on peut l'admettre égal à l'unité.

Le pyromètre optique de Le Chatelier, en raison de l'incertitude sur les pouvoirs émissifs et du peu de sensibilité de l'œil pour la comparaison d'intensités lumineuses, ne peut pas conduire à des résultats aussi précis que les autres méthodes pyrométriques. Son emploi doit être limité aux cas où ces autres méthodes se trouvent nécessairement en défaut : par exemple, dans le cas de corps en mouvement, comme un rail passant au laminoir, dans le cas de températures très élevées, supérieures au point de fusion du platine, comme celle du creuset d'un haut-fourneau ou celle du four électrique ; dans le cas de corps isolés rayonnant librement dans l'air, comme les flammes carbonées ou de fils chauffés par le courant électrique, que l'on ne pourrait toucher sans modifier leur température [1].

Depuis l'époque à laquelle Le Chatelier a imaginé son pyromètre, les lois de la radiation ont été l'objet d'études plus approfondies, ce qui a rendu possible une détermination plus exacte des températures par la voie optique. Actuellement, certains pyromètres optiques (avec les pyromètres thermo-électriques) sont les dispositifs les plus employés dans la pratique.

[1] Le Chatelier et Boudouard, *Mesures des températures élevées*, p. 171.

Pyromètre optique de Wanner [1]. — Ce pyromètre, qui est presque exclusivement employé en Allemagne, est aussi à proprement parler un photomètre. La lumière observée pénètre par une fente dans l'appareil ; au moyen de lentilles et d'un prisme à vision directe, il est produit un spectre, duquel à l'aide d'un diaphragme est éliminée la lumière de la longueur d'onde o μ 6563, avec les longueurs d'ondes voisines, et la mesure de l'intensité lumineuse a lieu par polarisation. Du côté de l'appareil tourné vers la radiation à examiner, se trouve une petite lampe électrique à incandescence de 6 volts, dont la lumière traverse également l'appareil et sert pour la comparaison avec l'intensité à mesurer. Si on regarde à travers l'appareil, on voit le champ visuel circulaire partagé en deux moitiés éclairées en rouge, l'une par la petite lampe électrique, l'autre par la lumière du corps à examiner. En tournant un oculaire mobile, qui se trouve dans un prisme de Nicol, on peut sans difficulté amener les deux unités du champ visuel à la même intensité, après quoi on lit sur la graduation dont l'appareil est muni l'angle parcouru ; il suffit alors de chercher la température correspondant à cet angle dans la table qui accompagne le pyromètre, table qui a été calculée d'après les lois indiquées plus loin. Par conséquent, dans ce dispositif, une lampe électrique émet des rayons de température connus, avec lesquels on compare la température inconnue.

La loi suivant laquelle se produit le changement d'intensité des rayons lumineux dans les différentes couleurs, à mesure que s'élève la température, résulte surtout des recherches expérimentales de Paschen, Lummer et Pringsheim, desquelles elle a été déduite théoriquement par Wien et Planck. Enfin, Lummer et Pringsheim ont constaté sa validité jusqu'à 2.300 degrés.

L'intensité d'un rayon lumineux déterminé isolé du spectre augmente considérablement avec la température. Si, par exemple, on élimine du spectre que produit un corps incandescent, un four, toute la lumière, sauf la partie étroite qui correspond à la ligne C de Frauenhofer, et si l'on pose l'intensité de cette lumière, rouge comme on le sait, égale à 1 à 1,000° du four, elle devient 10 fois plus grande à 1.200°, 804 fois à 1.800°, 2.134 fois à 2.000 degrés.

Cet énorme accroissement de l'intensité lumineuse fait que même de très faibles variations de température, des dixièmes de degré, donnent lieu à des différences de radiation sensibles et mesurables, de sorte que la variation de l'intensité lumineuse constitue un criterium sensible pour les variations de températures. Si J est l'intensité des rayons observée, T la température absolue, λ la longueur d'onde de la partie du spectre utilisée, c_1 et c_2 deux constantes, e la base du logarithme naturel, l'équation suivante représente la manière dont ces grandeurs sont reliées entre elles :

[1] *Physik. Zeitschr.*, III, 112, 1901 ; Dr Hase, *Zeitschr. f. angew. Chemie*, XV, 715 ; *Chem. Zeitung*, XXV, 1029 (1901) ; Pyrometer Wanner von Dr R. Hase, Hanovre.

$$J = \frac{c_1}{\lambda^5} \cdot e^{-\frac{c^2}{\lambda T}} \text{ (Formule de Wien).}$$

Maintenant, il n'est pas possible d'indiquer pour les intensités lumineuses d'une façon scientifiquement exacte une mesure déterminée, parce qu'il n'y en a pas. C'est pour cela qu'on ne peut que comparer entre elles deux intensités. Si J_o est cette mesure servant de terme de comparaison et T_o la température absolue correspondante, on a l'équation :

$$J_o = \frac{c^1}{\lambda^5} \cdot e^{-\frac{c^2}{\lambda T_o}},$$

ou :

$$\frac{J}{J_o} = e^{-\frac{c^2}{\lambda}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o}\right)}.$$

Si dans cette équation on connaît J_o et T_o, c'est-à-dire les normales sur lesquelles on se base pour effectuer la mesure, si en outre J et c_2 sont aussi connus, T reste seule inconnue et peut être calculée.

Cependant la loi dont il vient d'être question n'est valable que pour les *corps* dits *absolument noirs*. Un pareil corps absolument noir absorbe toute la lumière qui tombe sur lui ; par suite de cela, il rayonne de la lumière de chaque couleur ou longueur d'onde. Le platine poli réfléchit beaucoup de lumière, il en absorbe par conséquent peu, il est donc loin du corps noir. Le fer incandescent ne réfléchit presque pas du tout, il en est donc près. Un corps noir théoriquement est, d'après Kirchhoff, une cavité entourée de tous côtés de parois perméables à la chaleur et parfaitement réfléchissantes, renvoyant toute l'énergie émise. A la place des parois réfléchissantes, il peut y avoir aussi des surfaces ayant constamment la même température que la cavité, de façon qu'autant de chaleur ou de radiations qu'il en est rayonné de la cavité sur les parois soit renvoyé par celles-ci. Si l'on pratique une petite ouverture dans la paroi, la radiation n'éprouve aucun changement appréciable, elle reste donc, en un mot absolument noire. Tous les fours fermés répondent immédiatement d'une façon suffisante aux exigences théoriques, car les parois des fours sont pour ainsi dire perméables à la chaleur et ont approximativement la même température que l'intérieur du four.

On peut admettre sans hésiter que la loi précitée est applicable à presque tous les cas des corps solides ou liquides incandescents qui se présentent dans l'industrie. Au contraire, la radiation de la flamme est si éloignée de la radiation noire que la loi de Wien ne peut plus lui être appliquée. Théoriquement, on est donc autorisé à déterminer d'après l'intensité de la radiation lumineuse d'une étroite région du spectre la température de corps *solides* et *liquides* incandescents.

Le pyromètre de Wanner ressemble dans sa forme extérieure à une lunette d'approche. La longueur de l'appareil ne s'élève en totalité qu'à 20 cm. La figure 39 représente l'instrument ; il repose dans ce cas sur deux supports pour la comparaison et la mise au point avec une lampe normale d'Hefner.

La disposition intérieure de l'instrument est mise en évidence par les deux sections axiales représentées dans la figure 40. En S_1 se trouvent deux fentes *a* et *b* placées l'une au-dessus de l'autre. Les rayons pénétrant par *a* et *b* viennent tomber sur une lentille O_1, qui les rend parallèles. Au moyen du polarisateur en spath calcaire W, le faisceau des rayons venant de *a* et *b* est décomposé en deux parties polarisées perpendiculaires

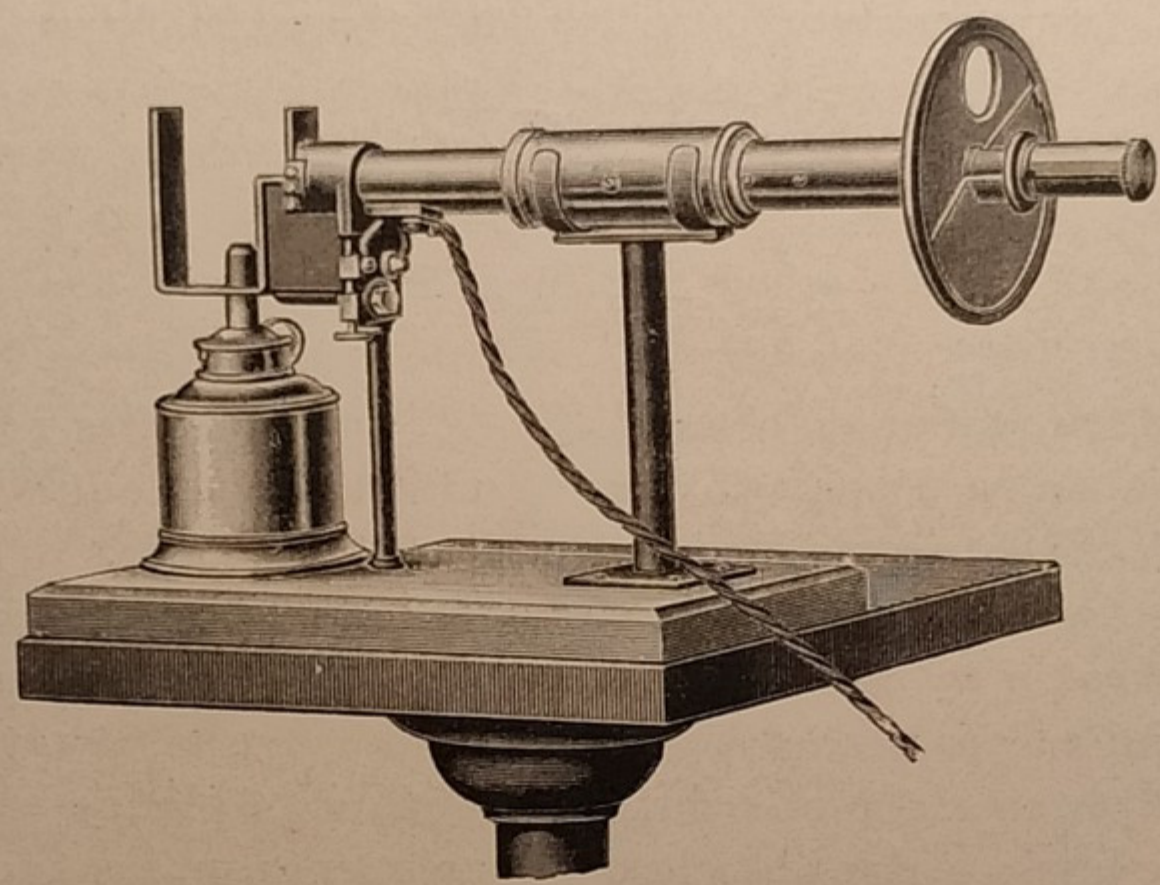

Fig. 39. — Pyromètre de Wanner.

entre elles, qui naturellement possèdent des directions différentes. Z est un double prisme par lequel les rayons sont des deux côtés déviés vers l'axe. O_2 rassemble les rayons et produit directement devant la fente S_2 (fente oculaire) les images de *a* et de *b*. Le prisme Z doit être construit de façon qu'une image de *a* (les rayons ordinaires) et une image de *b* (les

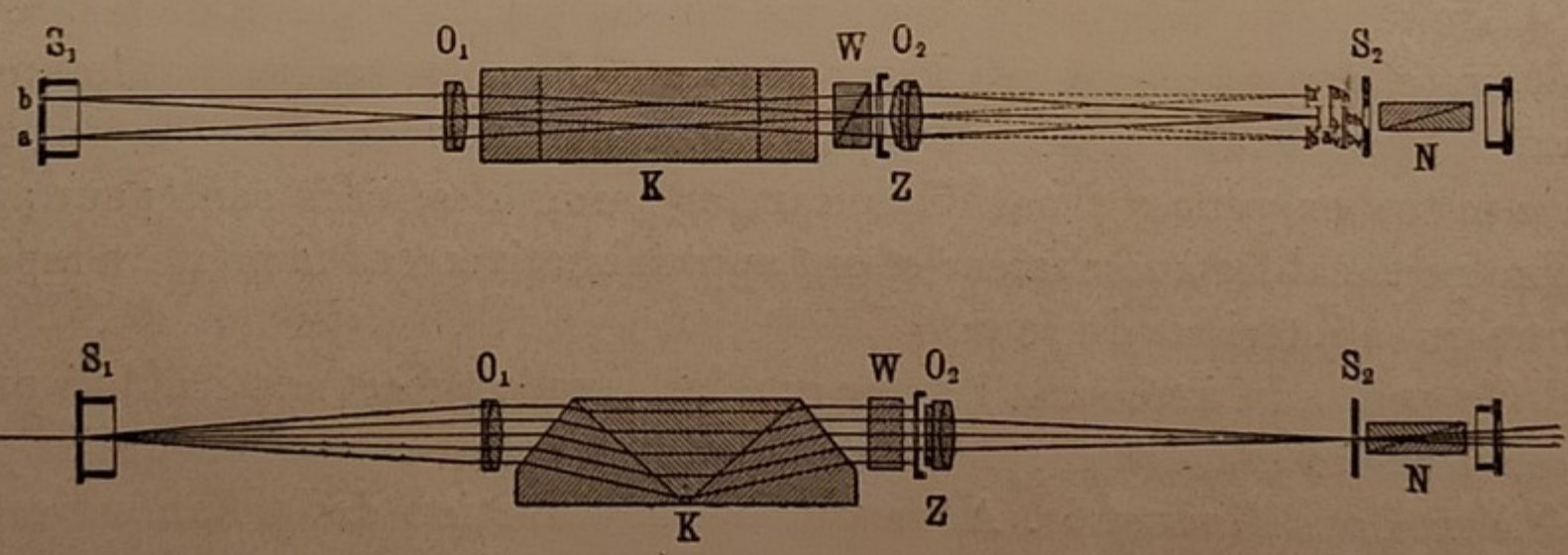

Fig. 40. — Disposition intérieure du pyromètre de Wanner.

rayons extraordinaires) tombent juste ensemble devant la fente. Il est évident que la moitié supérieure de Z peut seule contribuer à la production de l'image de *a* qui se trouve devant la fente S_2, de même que celle de *b* ne peut être produite que par la moitié inférieure de Z. Mais les deux images sont polarisées perpendiculairement l'une à l'autre. Un œil placé derrière S_2 verrait par conséquent la moitié supérieure de Z éclairée par le rayon *a*, et la moitié inférieure par le rayon *b*. A l'aide du nicol

mobile N (analyseur) on peut affaiblir ou renforcer seulement l'une ou l'autre des images.

S_1 et O_1, O_2, K représentent par conséquent l'appareil spectral ; W, L, N les organes photométriques. La lumière est donc décomposée par le prisme à vision directe et ensuite éliminée, sauf la partie étroite, qui correspond à la raie C de Frauenhofer, de sorte qu'en regardant les objets ils paraissent rouges. Des prismes polarisants, dont l'un, mobile, est adapté dans l'oculaire, servent pour la détermination de l'intensité des rayons lumineux. La grandeur de la rotation est lue sur une graduation et elle sert pour la mesure de l'intensité.

Le photomètre est muni d'un cordon conducteur relié à une petite batterie de 6 volts, consistant en trois cellules d'accumulateur. La batterie alimente la lampe à incandescence servant d'étalon. Maintenant, comme par un long usage, l'éclat de la lampe à incandescence se modifie, l'appareil est accompagné d'une lampe à acétate d'amyle d'Hefner, qui porte une mire et un disque dépoli. Pour mettre l'instrument au point, on place le photomètre et la lampe d'Hefner comme le montre la figure 39, on laisse d'abord la lampe brûler tranquillement pendant un certain temps, on met la lampe à incandescence en action et on regarde à travers l'oculaire. La moitié supérieure du cercle paraissant rouge est éclairée par la lampe à incandescence, l'inférieure par la lampe à acétate d'amyle. Si les deux moitiés offrent le même éclat l'appareil est bien réglé. Si l'éclat des deux surfaces est inégal, on rapproche ou on éloigne la lampe à incandescence, on rend par conséquent le champ plus clair ou plus sombre, en tournant les vis de réglage, jusqu'à ce qu'on ait obtenu l'égalité d'éclat.

Pour mesurer la température à l'aide du pyromètre de Wanner, on saisit l'instrument par le milieu avec la main gauche et, après avoir dirigé l'appareil vers l'ouverture d'un four et la moitié inférieure du champ visuel étant éclairée, on tourne l'oculaire avec l'autre main, jusqu'à ce que l'égalité d'éclat soit atteinte. On compare le nombre lu sur la graduation de l'oculaire avec la table qui accompagne tout appareil, et dans laquelle on peut trouver directement la température. L'instrument peut aussi être employé monté sur un support. Lorsqu'on effectue des mesures avec ce pyromètre, on peut se placer à n'importe quelle distance de la source de chaleur, pourvu que le champ visuel de l'appareil reçoive la quantité suffisante de lumière.

La Société Dr R. Hase et Cie, de Hanovre, livre maintenant au commerce trois appareils différents, qui sont destinés à mesurer des températures différentes. L'appareil n° 1 est pour les températures de 900 à 2.000°. A 1.350° la température mesurée correspond encore à 5° près à la température réelle ; à 1.600° l'inexactitude peut s'élever à 14°. Comme au-dessus de 1.600° les différences sont plus grandes, on emploie pour les températures plus élevées d'autres appareils avec verre fumé placé en avant, qui alors, à l'aide de ce dispositif peuvent être employés pour les températures de 2.000 à 4.000°. Il est évident que les pyromètres optiques ne

peuvent guère être employés au-dessous de 900°. Dans la table suivante sont indiquées les degrés lus sur la graduation du pyromètre et les températures correspondantes de l'appareil n° 1, qui est le plus employé pour les usages industriels.

Le pyromètre de WANNER s'est répandu rapidement dans l'industrie, et il est employé dans les branches d'industries les plus différentes, dans les usines à gaz, les fabriques de coke, dans l'industrie du fer, la céramique, la fabrication du verre, etc.

Degrés lus sur le pyromètre	Températures correspondantes	Degrés lus sur le pyromètre	Températures correspondantes	Degrés lus sur le pyromètre	Températures correspondantes	Degrés lus sur le pyromètre	Températures correspondantes
8	896	28	1089	47	1217	67	1394
9	910	29	1096	48	1224	68	1407
10	923	30	1103	49	1231	69	1420
11	936	31	1110	50	1238	70	1433
12	948	32	1117	51	1245	71	1447
13	959	33	1124	52	1253	72	1463
14	970	34	1130	53	1260	73	1480
15	980	35	1136	54	1268	74	1498
16	990	36	1142	55	1276	75	1517
17	1000	37	1148	56	1284	76	1538
18	1009	38	1154	57	1292	77	1562
19	1018	39	1161	58	1300	78	1588
20	1027	40	1168	59	1309	79	1616
21	1035	41	1175	60	1318	80	1647
22	1043	42	1182	61	1327	81	1684
23	1051	43	1189	62	1337	82	1728
24	1059	44	1196	63	1348	83	1780
25	1067	45	1203	64	1359	84	1841
26	1075	46	1210	65	1370	85	1917
27	1082			66	1382	86	2016

[H. WANNER a imaginé tout récemment un nouveau pyromètre reposant sur le même principe que celui qui vient d'être décrit et permettant de mesurer les températures de 625 à 1.000°. Cet appareil est également construit par la Société Dr R. HASE ET Cie, de Hanovre. Si l'on regarde à travers l'instrument un corps incandescent, on voit le champ visuel circulaire partagé en deux moitiés ; si alors on tourne un anneau placé devant la graduation, on peut établir facilement la même intensité dans les deux moitiés du champ visuel ; la température correspondant au degré lu sur la graduation est indiquée par la table qui accompagne l'appareil.]

HEMPEL [1] a aussi construit un *spectro-pyromètre*, mais qui ne permet de mesurer que les températures entre 700 et 1.350° ; nous pouvons nous dispenser de donner la description de cet appareil.

[*Lunette pyrométrique de Mesuré et Nouel.* — A la classe des pyromètres optiques appartient également la *lunette pyrométrique* de MESURÉ

[1] *Zeitschr. f. angewandte Chemie*, 1901, p. 237.

et Nouel, construite par Ducretet. Elle repose sur la polarisation des rayons lumineux par des corps chauffés à l'incandescence. Elle se compose (fig. 41 et 42) d'un tube muni d'un oculaire et d'un objectif, et dans lequel deux prismes de Nicol, le polariseur et l'analyseur, séparés par un disque en quartz, sont disposés de façon que les plans d'incidence soient en croix, c'est-à-dire à 90° l'un de l'autre. L est l'oculaire, G l'objectif, P le polariseur, A l'analyseur, Q la plaque de quartz. Si maintenant le rayon lumineux traverse le prisme P, il est polarisé dans un plan déterminé par la section principale de P. S'il pénétrait ensuite directement dans le deuxième prisme A, dont la section principale est perpendiculaire au premier, il serait complètement éteint. Mais le disque de quartz placé entre les deux

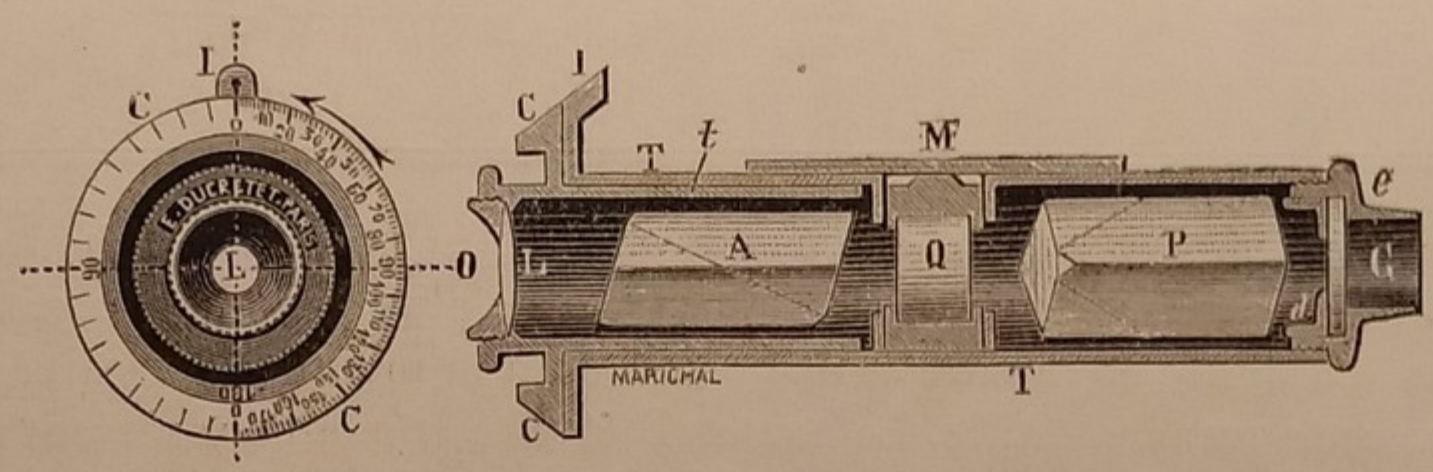

Fig. 41 et 42. — Lunette pyrométrique de Mesuré et Nouel ; coupes transversale et longitudinale.

prismes tourne le plan de polarisation de façon qu'il tombe obliquement sur le point d'incidence du prisme A. Par suite de cela, le rayon peut traverser ce dernier prisme (l'analyseur), sans qu'il soit éteint complètement. L'angle de rotation du plan de polarisation est, d'une part, directement proportionnel à l'épaisseur de la lame de quartz et, d'autre part, inversement proportionnel à la racine carrée de la longueur de l'onde lumineuse, qui dépend de la couleur du rayon lumineux ordinaire émis par le corps incandescent. D'après cela, la température de ce dernier doit pouvoir être déterminée d'après la grandeur de l'angle de rotation du plan de polarisation, ou de l'angle de déviation. L'analyseur A peut tourner avec une partie de la lunette (*t*) ; sur cette partie du tube se trouve la graduation C, qui est mobile devant un index fixe I, de sorte qu'on peut mesurer l'angle de rotation. Si maintenant on observe à l'aide de la lunette un corps incandescent, on verra, suivant la température de ce dernier, en tournant l'analyseur, la lumière sous des colorations différentes. L'apparition d'une couleur déterminée permettra donc, d'après l'angle de rotation, de tirer une conclusion relativement à la température. Si l'on continue d'observer, on arrive à une position dans laquelle la couleur passe du vert au rouge. Entre les deux, on observe une coloration jaune citron. Cette teinte transitoire est la couleur exacte, la teinte sensible. Dès qu'elle apparaît, on cesse de tourner et sur la graduation on lit l'angle qui correspond à la température du corps incandescent. Mais les angles de rotation entre les différentes températures sont si petits, que l'on ne peut pas s'attendre à ce qu'ils indiquent *exactement* les températures.

Le tableau suivant donne les températures et les couleurs d'incandescence correspondant aux angles de rotation lus sur la graduation de l'appareil :

Angles de rotation	Températures	Couleur d'incandescence
33	800°	Rouge cerise naissant.
40	900	Rouge cerise.
46	1000	Rouge cerise clair.
52	1100	Jaune orangé.
57	1200	Jaune.
62	1300	Jaune clair.
66	1400	Blanc soudant.
69	1500	Blanc éblouissant.
71 à 72	1600	
73 à 74	1700	

Pour les températures au-dessous de 900°, il est nécessaire d'ajouter en avant une grande lentille, qui concentre une plus grande quantité de rayons La figure 43 montre ce dispositif, dont la monture S reçoit à l'intérieur cette grande lentille. Le bouton B et une crémaillère servent pour la mise au point de la partie incandescente visée. Lorsqu'on veut observer un foyer très intense, comme celui d'un creuset électrique, il convient de mettre un verre dépoli très doux en G (fig. 42) ou en *ob* (fig. 43) devant la grande lentille additionnelle.

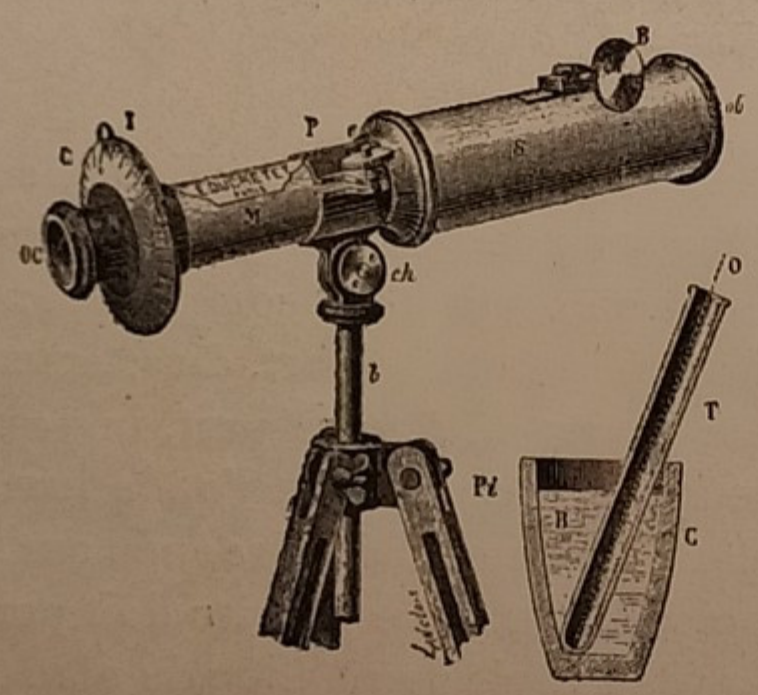

Fig. 43. — Lunette pyrométrique de Mesuré et Nouel ; vue extérieure de l'instrument disposé pour l'observation de la température d'un foyer.

Le but que les inventeurs de la lunette pyrométrique ont cherché à atteindre est moins de mesurer exactement les températures (ce qui n'est guère possible pour la raison indiquée plus haut) que de permettre de suivre, par des observations comparables entre elles, les variations de la température d'un corps ou d'un foyer ou encore de déterminer un point de repère pour la température qui convient à une opération industrielle et de pouvoir toujours retrouver ce point lors d'une nouvelle opération].

[*Pyromètres de Ch. Féry.* — Ch. Féry a imaginé deux sortes de pyromètres, dont l'un peut être considéré comme la combinaison d'un pyromètre optique avec un pyromètre électrique, tandis que l'autre est un pyromètre purement optique. Nous désignerons le premier, dont il existe deux types industriels, sous le nom de pyromètre thermo-électrique, pour le distinguer du second, qui, d'après le principe sur lequel il est basé, est appelé pyromètre à absorption].

Pyromètre thermo-électrique de Ch. Féry[1]. — La construction de cet appareil[2] repose sur la loi de STÉPHAN-BOLZMANN, d'après laquelle toute l'énergie radiante d'un corps noir est proportionnelle à la quatrième puis-

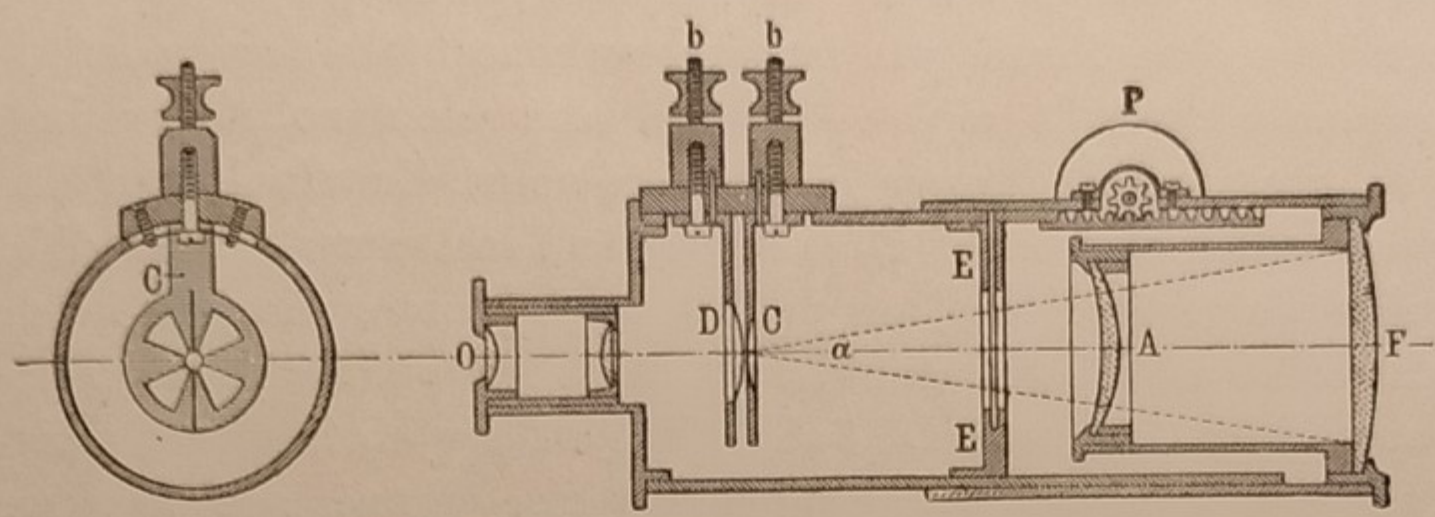

Fig. 44. — Pyromètre thermo-électrique de Féry ; coupes transversale et longitudinale.

sance de la température absolue de ce corps. Dans ce cas, on utilise la *quantité de chaleur* rayonnée, que l'on fait agir par un objectif F (fig. 44) en fluorine sur le point de soudure d'un couple fer-constantan ou réticule,

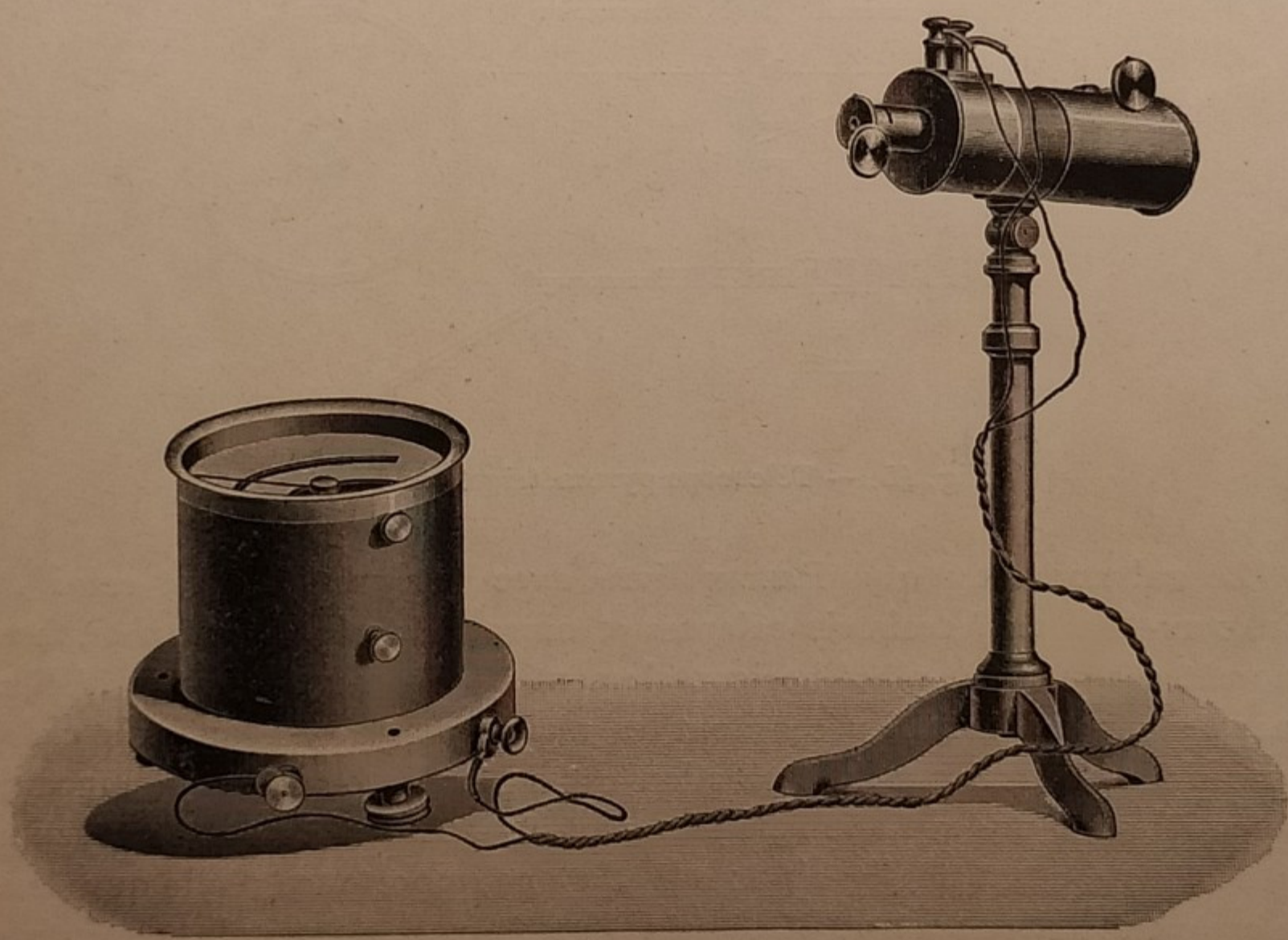

Fig. 45. — Pyromètre thermo-électrique de Féry ; vue extérieure de l'appareil et de son galvanomètre.

disposé à l'intérieur d'une *lunette* de FÉRY. Les extrémités du couple aboutissent aux bornes *b*, *b*, qui sont en communication avec un galvanomètre très sensible (fig. 45). Pour concentrer la radiation à l'intérieur et autant

[1] Construit en France par PH. PELLIN et la Compagnie pour la fabrication des compteurs et matériel d'usine à gaz, et en Allemagne par KEISER et SCHMIDT, à Berlin.
[2] *Comptes rendus*, CXXXIV, 977 (1902) ; *Revue de chimie pure et appliquée*, VI, 142 (1903).

que possible sur les points de soudure, on a muni l'appareil d'un diaphragme, qui ne laisse découvert que le réticule. Pour s'affranchir de la distance du corps rayonnant, le tube de la lunette (dans la partie qui porte le réticule) est fermé par un diaphragme E, qui limite l'angle au sommet α du cône formé par les rayons concentrés par la lentille. Ce diaphragme permet de régler l'angle à une valeur constante, indépendante du tirage nécessité par la mise au point. En employant des diaphragmes différents, on peut faire servir l'instrument pour différents intervalles de température, de 900 à 4.000°. L'absorption de la chaleur par la fluorine est constante au-dessus de 900°. Pour les instruments destinés aux usages industriels, l'objectif n'est pas en fluorine, mais il est fait d'un verre spécial et ces pyromètres sont étalonnés avec le pyromètre à fluorine ; dans la pratique, on emploie aussi des galvanomètres à aiguille très sensibles, comme le montre la figure 45.

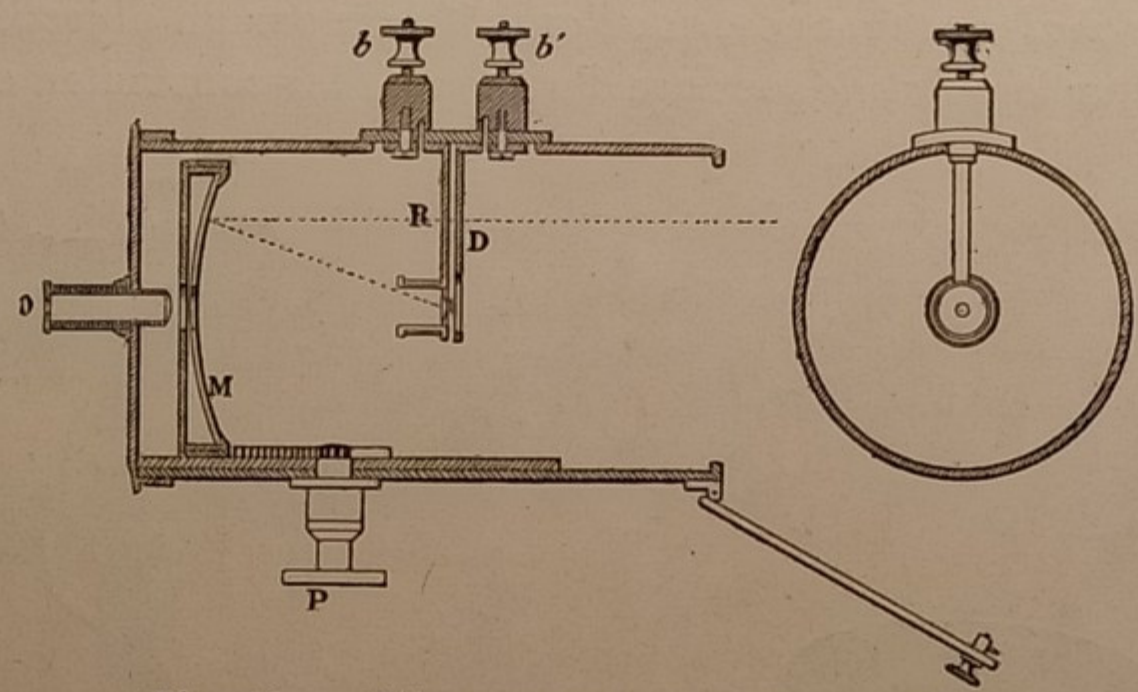

Fig. 46. — Télescope pyrométrique de Féry.

[Le galvanomètre que Pellin livre avec le pyromètre est celui de Chauvin-Arnoux à trois vis calantes et niveau circulaire. Un petit thermomètre à mercure placé horizontalement sur le cadran permet d'effectuer les corrections que nécessitent les variations de résistance du cadre avec la température ; cette correction est de 0,25 o/o sur la différence de potentiel pour une variation de température de 1°. Mais cette correction est le plus souvent négligeable ; elle n'a une importance réelle que dans le cas où le galvanomètre, placé près d'un four, par exemple, serait trop fortement chauffé, ce que l'on doit du reste éviter avec le plus grand soin. Le galvanomètre fourni par la Compagnie pour la fabrication des compteurs à gaz est celui de Meylan-d'Arsonval, qui est également muni de vis calantes et d'un niveau ; mais il n'a pas de thermomètre, la résistance de l'enroulement en manganine étant à peu près indépendante de la température. Les deux appareils sont munis d'un dispositif pour la mise au zéro de l'aiguille.

L'appareil qui vient d'être décrit est employé dans la verrerie, la céramique, la métallurgie (fours Martin), mais il n'a pas été trouvé suffisamment sensible pour certaines opérations, telles que la trempe, le recuit, la

cémentation des aciers, etc. C'est pour cela que Ph. Pellin a, pour obtenir la sensibilité désirée, remplacé l'objectif de la lunette, qui présente une grande absorption au-dessous de 800°, par un miroir concave, et l'appareil a pris la forme d'un *télescope*. Devant le réticule thermo-électrique R (fig. 46), qui occupe le fond du tube, est disposé un système de deux miroirs percé au centre d'un trou pour laisser libre la soudure du couple; c'est par cette petite ouverture que les rayons concentrés par le miroir concave M tombent sur le couple. Les miroirs *m* et *m'* (fig. 47) servent en outre à la mise au point; ils sont disposés de telle sorte que l'image du four semble coupée en deux parties, qui ne coïncident pas lorsque la mise au point n'est pas exacte. La figure 47 montre l'aspect observé dans l'instrument pour différentes mises au point. La distance minima de visée est de 1 m., et l'ouverture du four doit être à cette distance de 7 cm. La sensibilité du télescope est environ dix fois plus grande que celle de la lunette; il est gradué de 500 à 1.100°.

Comme l'image du four est plus grande que le petit trou noir occupant le centre du champ, on manœuvre le pignon P lorsqu'on se sert de

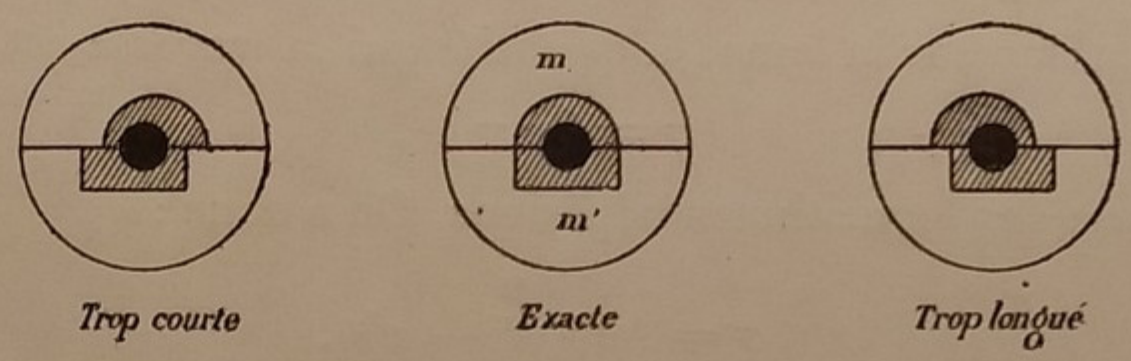

Fig. 47.

l'appareil, jusqu'à ce que l'image semble unique (fig. 47, *exacte*), il suffit ensuite de lire la déviation sur l'échelle du cadran du galvanomètre. Un même galvanomètre portant deux divisions, l'une rouge par exemple, se rapportant à la lunette, et l'autre bleue au télescope, peut servir pour les deux instruments.]

Féry a comparé les indications de son pyromètre avec celles d'un couple thermo-électrique de Le Chatelier et il a obtenu les résultats suivants :

Couple Le Châtelier	Pyromètre Féry	Couple Le Châtelier	Pyromètre Féry
844	860	1192	1190
914	925	1260	1250
990	990	1328	1320
1054	1060	1385	1380
1220	1120	1458	1450

La concordance est par conséquent tout à fait satisfaisante. Le pyro-

mètre thermo-électrique de Féry est également déjà employé dans différentes branches d'industrie.

[*Pyromètre à absorption de Ch. Féry*[1]. — Dans le spectre d'un corps noir, l'énergie de rayonnement correspondant à une longueur d'onde est, comme on le sait, liée à la température par la relation suivante :

$$Q = Ae^{-\frac{B}{T}}.$$

Si l'on peut mesurer cette énergie ou la comparer à une quantité constante, on pourra donc déterminer la température. En particulier, on pourra comparer l'éclat d'une bande monochromatique du spectre du corps chaud à celui d'une bande de même longueur d'onde, provenant de l'émission d'une source étalon. Pour effectuer cette comparaison, Ch. Féry forme deux images du corps chaud et de l'étalon, les éclats de ces deux images étant rendus indépendants de la distance par un dispositif spécial. On observe à travers un verre monochromatique et l'on réalise l'égalité d'éclat des images en absorbant une portion de l'énergie émise par le corps dont on veut déterminer la température au moyen d'une lame de verre d'épaisseur variable. Soit x cette épaisseur. Si Q représente l'énergie tombant sur la lame, la quantité qui la traverse est :

$$q = Qe^{-kx},$$

e étant la base des logarithmes népériens. On a donc :

$$q = Ae^{-\frac{B}{T}} - e^{kx}.$$

Or lorsque l'égalité photométrique est réalisée, q est constant, la source étalon ayant toujours la même émission. On peut donc écrire :

$$e^{kx} = \frac{A}{q}e^{-\frac{B}{T}}, \quad kx = L\frac{A}{q} - \frac{B}{T},$$

$$x = M - \frac{N}{T},$$

M et N étant des constantes. L'épaisseur de verre à traverser est donc une fonction linéaire de l'inverse de la température absolue.

L'appareil (fig. 48 et 49) se compose : 1° d'une lame absorbante d'épaisseur variable, constituée par deux prismes de verre de même angle P et P', pouvant glisser l'un sur l'autre ; 2° d'une lampe de comparaison L ; 3° de deux lentilles, l et l', donnant en G des images du corps chaud et de la flamme de la lampe, un prisme R à réflexion totale renvoyant en G les rayons émis par la lampe ; 4° d'une glace à faces parallèles G inclinée de 45° sur l'axe de l'instrument et présentant en son milieu sur la face qui regarde le prisme une bande verticale argentée ; cette lame laisse passer le faisceau émis par le corps chaud à travers les parties latérales non argentées et réfléchit sur la bande centrale celui qui provient de

[1] D'après E. Langlet, in *La Revue électrique* du 30 janvier 1906, p. 39, et la notice du constructeur de l'appareil, Ph. Pellin.

la lampe ; 5° d'une lentille o, qui redresse les deux images ; 6° d'un oculaire o', devant lequel est un verre rouge monochromatique m, ne laissant passer que les rayons voisins de $\lambda = 0\ \mu\ 659$.

Pour que les deux faisceaux pénètrent intégralement dans l'œil, il faut que les images des deux lentilles l et l', vues à travers l'oculaire o' (anneaux oculaires) se superposent. Cette condition est remplie, lorsque les distances de l et l' à G sont égales ; c'est ce qui est réalisé dans l'appareil, le déplacement de l pour la mise au point n'amenant qu'une variation insignifiante de l'anneau oculaire correspondant, à cause de la distance focale très courte de o'. Un diaphragme d limite à un angle constant le cône des rayons contribuant à former en G l'image du corps chaud ; celle-ci présente donc un éclat indépendant de la distance du pyromètre.

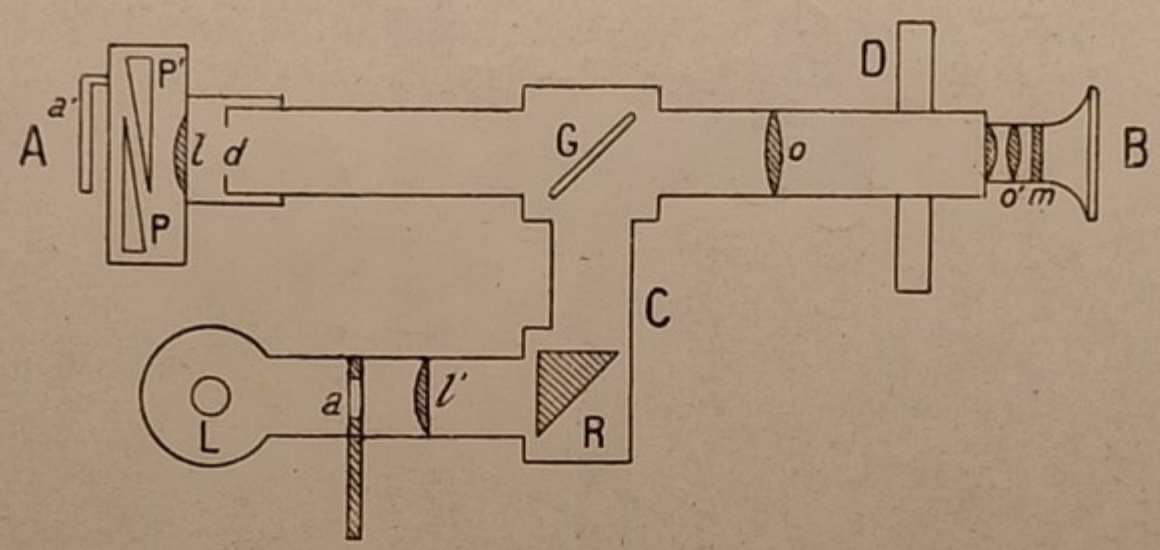

Fig. 48. — Pyromètre à absorption de Ch. Féry ; coupe.

La lampe est à mèche ronde, analogue comme construction à l'étalon Hefner, mais elle brûle de l'essence de pétrole. La flamme est protégée contre les courants d'air par une cheminée spéciale. On n'utilise que l'image de la partie centrale de la flamme, ce qui rend les mesures indépendantes de ses dimensions. A cet effet, on amène d'abord l'image f de la flamme (fig. 50, p. 123) à être symétrique par rapport à la bande argentée, résultat que l'on obtient en faisant tourner sur elle-même la monture de la lampe, qui est excentrée.

L'instrument étant ainsi réglé, on vise le corps dont on veut déterminer la température, en faisant tourner le corps de la lunette AB autour du tube C, auquel le pied est fixé ; une pièce D, qui sert en même temps de contrepoids, protège l'œil contre les rayons extérieurs. Dans le champ de la lunette, on voit alors (fig. 51, p. 123) la bande argentée a éclairée par la lampe-repère et de part et d'autre l'image b du corps chaud. On déplace l'un devant l'autre les deux prismes, jusqu'à ce que les deux images aient le même éclat. Ceux-ci en se déplaçant entraînent avec eux une échelle horizontale et on lit la division de cette échelle qui se trouve en face d'un trait de repère fixe. On cherche alors sur une courbe tracée une fois pour toutes, la température correspondante. Pour tracer cette courbe, on porte en abcisses les déplacements de l'échelle (proportionnels aux épaisseurs de verre traversées) et en ordonnées les inverses des tempéra-

tures absolues ; on a ainsi une droite qui peut être extrapolée avec la plus grande facilité; en prenant alors comme ordonnées les températures vulgaires, on obtient une hyperbole, qui est la courbe pratique de l'instrument. Deux courbes sont livrées avec chaque appareil ; l'une se rapporte aux températures de 800 à 1.600° et l'autre à celles de 1.300 à 2.500°.

Le pyromètre à absorption ne permet pas de mesurer des températures aussi basses que les pyromètres thermo-électriques, mais il peut être utilisé alors que le corps radiant est trop petit pour que son image couvre la soudure du couple. L'absence de galvanomètre rend son emploi avantageux dans les usines où ce dernier instrument ne peut pas toujours être soustrait aux vibrations et où le voisinage de machines ou de canalisa-

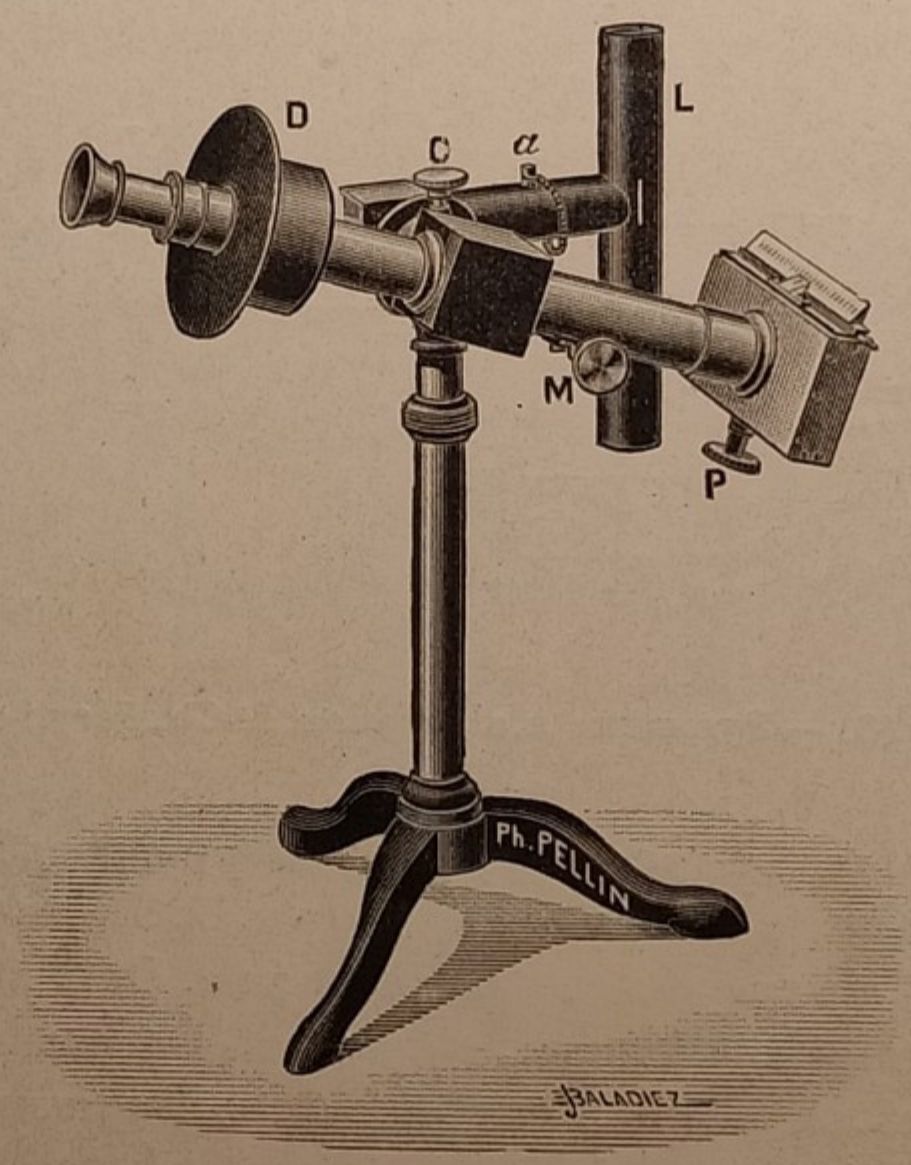

Fig. 49. — Pyromètre à absorption de Ch. Féry ; vue extérieure.

tions électriques peut fausser les indications Mais ses indications sont sujettes aux incertitudes inhérentes à toute mesure dans laquelle intervient une appréciation personnelle. Si l'observateur est un peu exercé, l'erreur de lecture entre 1.000 et 1.500°, ne dépasse pas cependant 10°.]

[*Pyromètre de Holborn et Kurlbaum.* — Dans cet appareil, qui donne des indications très exactes, une image du corps radiant est formée dans le plan focal d'un télescope et est superposée au filament d'une lampe électrique à incandescence, placée dans le même plan. On fait varier le courant dans le filament de la lampe, jusqu'à ce que celui-ci, observé par l'oculaire de l'appareil, ne puisse plus être distingué de l'image du corps radiant. C'est l'intensité de courant dans le filament, nécessaire pour obtenir ce résultat, qui permet de mesurer la température. Avant d'étalonner l'instrument, il faut d'abord faire une étude de la relation entre la

température du filament et le courant qui traverse celui-ci sur une vieille lampe. Il faut également étudier l'absorption par les verres et les surfaces réfléchissantes qu'on est obligé d'employer pour la mesure de très hautes températures. On place habituellement un verre rouge devant l'oculaire].

Appareils enregistreurs. — Il est souvent utile dans les expériences scientifiques et la pratique industrielle d'obtenir le relevé continu des variations de température qui peuvent se produire durant un espace de temps plus ou moins long. C'est pour cela que l'on a songé à établir des appareils enregistreurs automatiques. Un dispositif de ce genre avait été déjà imaginé pour les thermomètres à air ou les thermomètres à gaz; Callendar avait aussi construit et employé pour le pyromètre à résistance un appareil enregistreur très ingénieux. L'enregistrement peut avoir lieu de deux manières différentes, soit à l'aide d'une plume à écrire, soit par photographie. Le Chatelier a tout d'abord suivi la dernière voie pour son pyromètre thermo-électrique. Siemens et Halske ont imaginé et livré au commerce un appareil enregistreur beaucoup plus simple, qui est basé

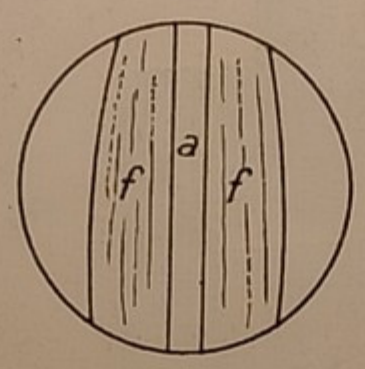

Fig. 50.

Fig. 51.

sur l'emploi d'une plume à écrire. Le galvanomètre à aiguille construit par cette société pour le compte de Le Chatelier est établi d'après le système de Deprez et d'Arsonval, avec suspension unifilaire du cadre; l'aiguille oscille horizontalement sur l'échelle. Un pareil galvanomètre à aiguille est relié avec un appareil enregistreur. La pointe de l'aiguille oscille au-dessus d'une bande de papier, mue lentement par un mouvement d'horlogerie; au-dessous du papier circule en ce point une bande colorée. Au-dessus de l'aiguille se trouve un étrier qui, occupant toute la longueur du papier, est abaissé à certains intervalles et fait que la pointe de l'aiguille presse sur le papier en un point déterminé. A l'aide du système de coordonnées imprimé sur le papier, on peut ensuite relever immédiatement et à chaque instant la température. En général, l'instrument enregistre une fois par minute. L'abaissement de l'étrier est produit par un électro-aimant, qui est mis en action par une batterie de piles sèches et un contact mû par un mouvement d'horlogerie.

Si l'on ne veut employer qu'un seul appareil de mesures pour plusieurs couples thermo-électriques (de même espèce), cela peut se faire d'une façon très simple au moyen d'un commutateur ordinaire. On amène, par exemple, tous les fils platine-rhodium à une des bornes de l'appareil de mesure, tous les conducteurs platine aux boutons de contact d'un commutateur, qui est relié de son côté à l'autre borne de l'appareil de mesure.

On peut de cette manière observer séparément chaque couple thermo-électrique et la température qu'ils indiquent.

Siemens et Halske ont aussi établi pour appareils enregistreurs un dispositif de commutateur avec fonctionnement automatique, de façon que, par exemple, la température de cinq couples thermo-électriques soit inscrite alternativement sur un appareil enregistreur. Pour chaque couple, il faut pour la commutation, le temps de repos et l'enregistrement deux minutes, de telle sorte qu'en dix minutes la température des cinq instruments est inscrite.

[Le *galvanomètre pyrométrique enregistreur* construit par Ph. Pellin, pour le couple thermo-électrique de Le Chatelier, est d'une construction

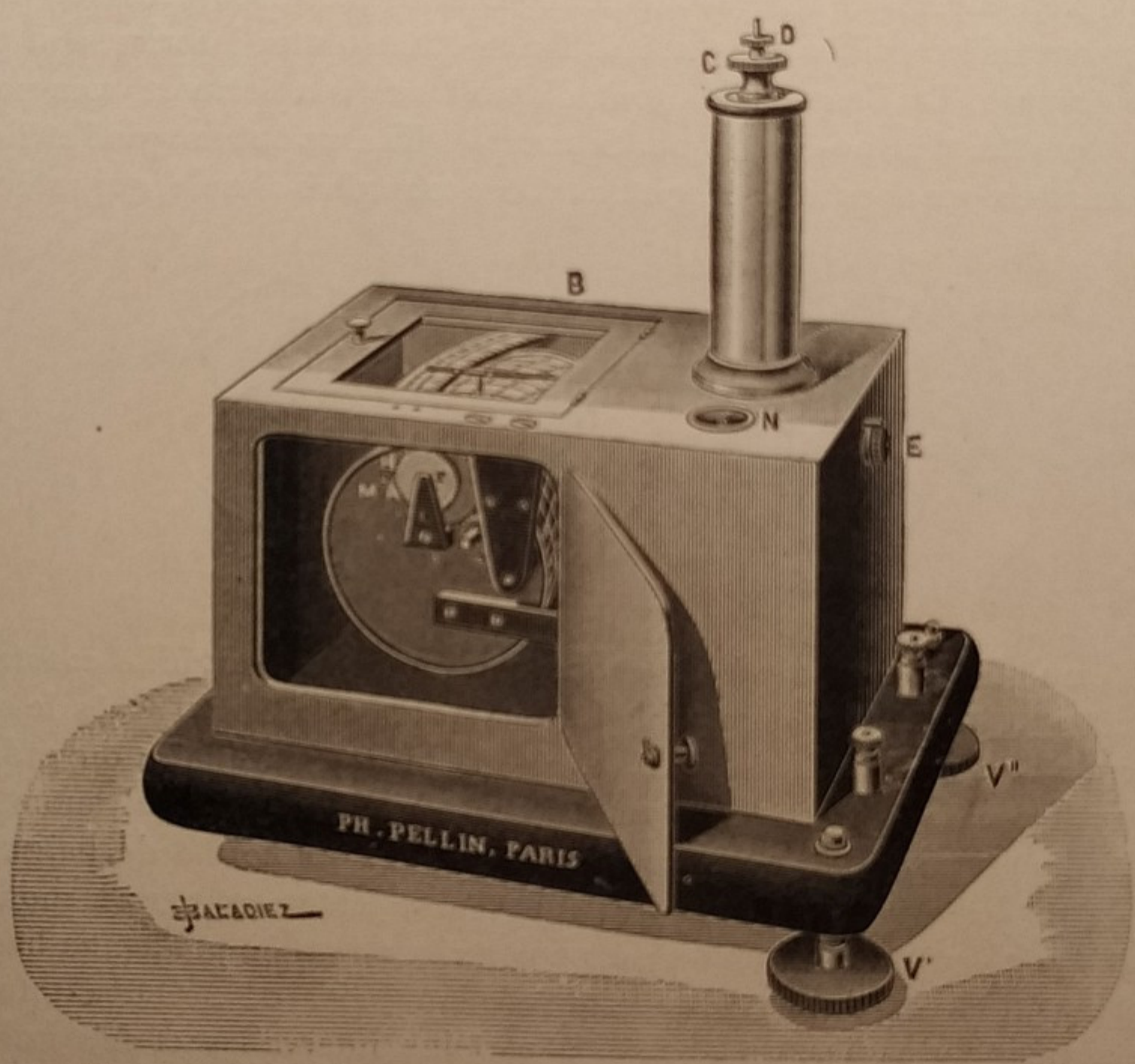

Fig. — 52. — Galvanomètre pyrométrique enregistreur de Pellin.

identique à celle de son galvanomètre à lecture directe décrit précédemment (p. 101). Il est représenté par la figure 52. Le bâti en aluminium repose sur un socle en bois porté par trois vis calantes V, V', V'' (dont les deux premières sont seules visibles dans la figure). Sous la partie supérieure B de l'appareil, se trouve suspendu et parfaitement équilibré un mouvement d'horlogerie à échappement à ancre portant un tambour en aluminium, qui reçoit la feuille de papier pour l'enregistrement ; ce tambour fait un tour complet en 24 heures. Une came *r* actionnée par le mouvement d'horlogerie met en contact pendant 20-25 secondes le tambour avec l'encrier porté par l'aiguille du galvanomètre, puis l'en éloigne

rapidement et sans secousse. Ce contact a lieu toutes les deux minutes et la figure inscrite sur le papier est une série de points ; trente points sont donc tracés pendant une heure représentée par 13 mm. de course du tambour ; on a par suite un point tous les 4/10 de mm. Le réglage de la hauteur de l'aiguille, et par suite celui du contact de l'encrier au tambour (du stylet à la bande d'enregistrement), se fait à l'aide de la tête de torsion CD, supportant tout l'équipage de la bobine. Le bouton D sert pour monter ou descendre la bobine et son aiguille portée par la suspension ; le bouton C ramène tout l'équipage au zéro.

L'aiguille fixée à la partie supérieure du cadre se meut sur une échelle divisée de 0 à 180 et peut indiquer la température de 0 à 800° ou de 0 à 1.800° pour la course totale de l'échelle, suivant que les fils du couple sont reliés aux bornes 1 et 2 dans le premier cas (0 — 800°) ou aux bornes 1 et 3 dans le second cas (0 — 1.800°). Chaque galvanomètre étant accom-

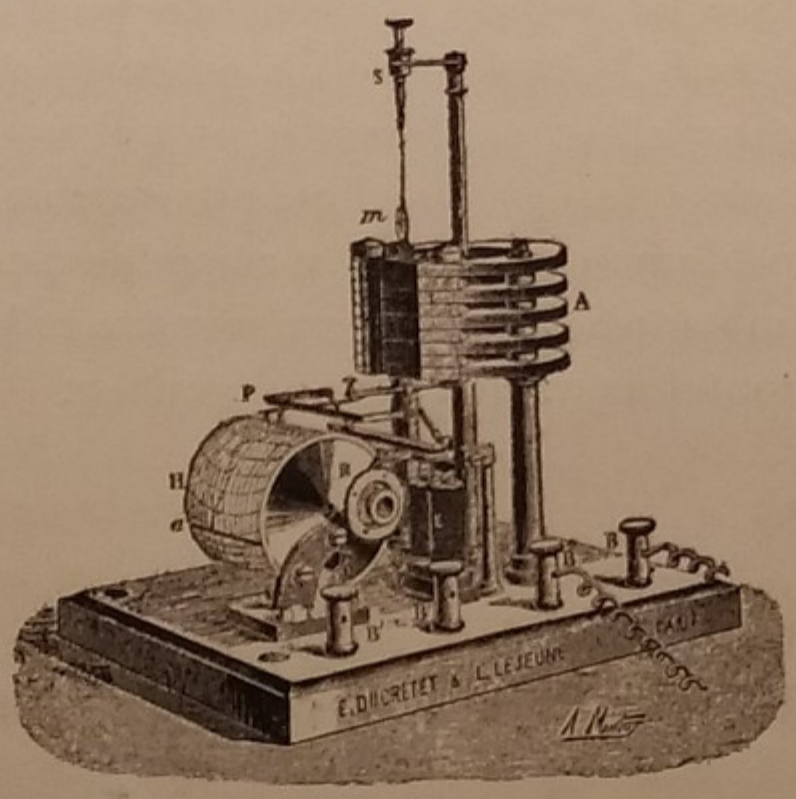

Fig. 53. — Galvanomètre pyrométrique enregistreur de Ducretet.

pagné d'une instruction, qui donne les indications nécessaires pour son réglage, sa mise en marche, la lecture de l'enregistrement, etc., nous ne nous étendrons pas plus longuement sur cet appareil.

Dans un autre galvanomètre enregistreur à inscriptions automatiques sur papier continu, établi par Ph. Pellin et basé sur le même principe que le précédent, un mouvement d'horlogerie entraîne un magasin de papier pouvant recevoir l'enregistrement pendant une année. Un ruban sans fin sert de rouleau encreur ; il est entraîné sur deux petits tambours par le mouvement d'horlogerie et se meut perpendiculairement à la bande d'enregistrement ; enfin, une bascule convenablement réglée, dépendant aussi du mouvement d'horlogerie, fait appuyer sur la bande d'enregistrement à des intervalles déterminés (toutes les minutes) un stylet porté par le galvanomètre.

Ducretet construit également pour le couple de Le Chatelier un galvanomètre enregistreur, qui, comme le galvanomètre à lecture directe

du même constructeur (fig. 31, p. 102), est établi d'après le système de DEPREZ et d'ARSONVAL. Cet appareil est représenté par la figure 53. H est le cylindre enregistreur, e est l'encrier fixé à l'extrémité de l'aiguille galvanométrique ; R est une roue à rochet qui est commandée par le mouvement d'horlogerie mettant en rotation le cylindre H. P est le cadre qui à des intervalles déterminés appuie sur l'aiguille et l'amène pendant un instant en contact avec le papier quadrillé entourant le cylindre H ; P est actionné par une came, mue elle-même par la roue R].

Les *pyromètres thermo-électriques* exigent, lors de la mesure des températures, un certain temps d'attente, pour donner des indications exactes (à cause de l'enveloppe protectrice dont est entouré le couple thermo-électrique) ; d'un autre côté, les *pyromètres optiques* demandent une certaine habitude pour que l'on puisse effectuer avec précision la comparaison des intensités lumineuses. Mais les deux sortes d'appareils sont beaucoup plus commodes et plus convenables pour les hautes températures que pour la mesure des points de fusion des métaux ou les mesures calorimétriques, mais malheureusement le prix élevé de ces instruments empêche dans beaucoup de cas que l'on puisse y avoir recours, malgré tous les avantages qu'ils présentent. Les cônes de SEGER ne peuvent être considérés que comme applicables à des usages tout à fait spéciaux, pour lesquels ils offrent toutefois une très grande valeur.

CHAPITRE IV

GAZ DES FUMÉES, GAZ DE CHAUFFAGE, GAZ DES MOTEURS ET GAZ DES MINES

Par le professeur Dr R. Neumann (Darmstadt).

La connaissance de la composition de certains mélanges de gaz offre très fréquemment une grande importance économique ou technique dans l'industrie. On effectue l'analyse de mélanges gazeux soit en vue de la surveillance de processus de combustion (foyers de chaudières à vapeur, gazogènes), soit pour se rendre compte de la marche d'un four (four à coke, hauts-fourneaux à fer), soit pour arriver à des effets chimiques déterminés (oxydation ou réduction dans les opérations métallurgiques), etc. Pour des foyers, par exemple, il est, au point de vue économique, d'une importance capitale de savoir si, en brûlant une quantité de charbon déterminée, on obtient le maximum possible de chaleur par combustion complète à l'état d'acide carbonique ou si, par suite d'une combustion incomplète, une grande partie de la chaleur s'échappe inutilisée par la cheminée, sous forme d'oxyde de carbone. Avec les gazogènes, au contraire, on doit produire dans ces derniers des gaz aussi riches que possible en oxyde de carbone, dont la combustion a lieu dans une autre enceinte ; dans ce cas, il est donc important de savoir si dans le gazogène la combustion n'a peut-être pas déjà été poussée trop loin. En observant la composition des gaz des hauts-fourneaux, on est à même de se rendre compte des perturbations qui peuvent se produire dans la marche de ces appareils ; s'il s'agit de fours à coke, on peut de cette façon découvrir les défauts d'étanchéité dans la maçonnerie, etc. ; l'analyse des gaz est en un mot d'un grand secours pour le contrôle du travail dans un grand nombre d'industries chimiques.

MÉTHODES ET APPAREILS GAZOMÉTRIQUES

Prise d'échantillon des gaz à analyser. — *Tubes d'aspiration.* — Pour le prélèvement des échantillons de gaz dans des fours, des canaux, des chambres, etc., il faut choisir un tube d'aspiration fait d'une matière qui doit être différente suivant la température de ces enceintes. De longs tuyaux en caoutchouc ne peuvent pas être recommandés lorsqu'il

s'agit de basses températures, parce qu'ils sont perméables pour un grand nombre de gaz et qu'ils peuvent aussi en absorber. Pour les températures de 250 à 300°, de petits tubes en plomb sont tout à fait convenables ; jusqu'à 700° environ, on peut avoir recours au verre difficilement fusible ; au-dessus de cette température, la porcelaine et les métaux peuvent seuls être employés. Les tubes en porcelaine sont chers et, de même que le verre, ils doivent être réchauffés avec le plus grand soin, si on ne veut pas les voir se briser. Parmi les métaux, le fer et le cuivre sont les seuls convenables, mais ils ne doivent pas être exposés à de hautes températures sans être refroidis par de l'eau, parce que autrement les gaz chauffés agissent sur la surface des métaux[1]. Une partie du tube d'aspiration doit toujours pénétrer dans l'enceinte dans laquelle des gaz doivent être prélevés et cette partie doit être assez longue pour que l'extrémité du tube se trouve dans le courant le plus intense ; d'un autre côté, il faut aussi que la partie du tube qui se trouve au dehors ait une longueur suffisante, 30-50 cm., pour que l'on puisse établir commodément la communication du tube de porcelaine ou de verre avec les autres appareils. Si la température du gaz ne permet pas l'emploi des bouchons en caoutchouc, on place, comme l'a proposé Drehschmidt[2], dans le tube large un tube plus étroit, qui permet d'établir la communication désirée. Le mode de fixation du tube de verre étroit est mis en évidence par la figure 54. Au moyen d'un bouchon de liège s'adaptant librement dans le tube de porcelaine, on fixe le tube de verre dans ce dernier, on enduit avec du plâtre gâché *c* le bouchon *b* et la partie du tube de verre qui se trouve au-dessous de *b*, puis on enfonce le bouchon dans le tube de porcelaine de façon qu'il reste encore au-dessus de lui un espace vide *a* ; on remplit cet espace avec une

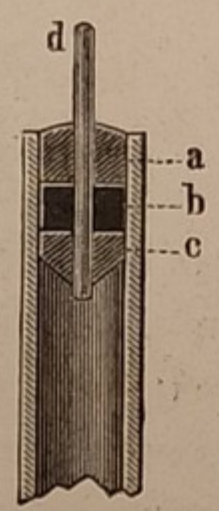

Fig. 54.— Dispositif de Drehschmidt pour la prise d'échantillon des gaz.

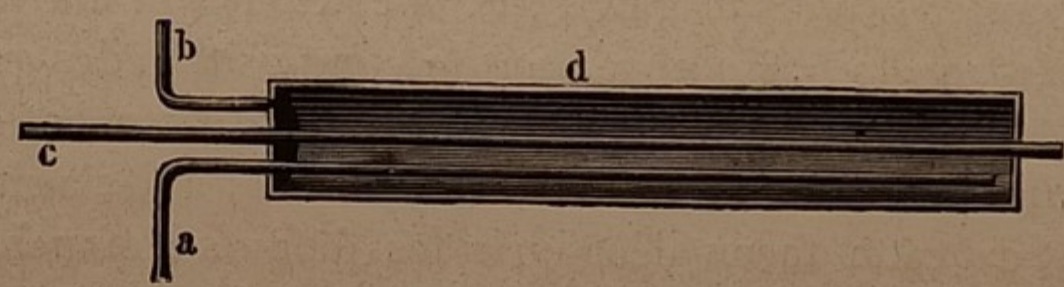

Fig. 55. — Tube d'aspiration refroidi par de l'eau Winkler).

pâte demi-fluide d'un mastic formé de parties égales de litharge et de minium, mélangés avec de la glycérine. Ce mastic durcit très rapidement et produit une fermeture tout à fait imperméable aux gaz.

Winkler a recommandé de remplir les parties du tube qui se trouvent en dehors du four avec de la toile métallique à mailles étroites ce qui refroidirait assez le tube pour que des ajutages de caoutchouc n'éprouvent aucune altération.

[1] *Dingl. polyt. Journ.*, CCXXXII, 528.
[2] Post, 2e édit. allemande, p. 98 ; Muspratt, 4e édit., III, 1.009.

Si l'on doit se se servir de tubes métalliques, ils doivent être refroidis par de l'eau. A. WINKLER [1] et SCHERTEL avaient déjà employé dans ce but un dispositif spécial, lors de leurs analyse des gaz des hauts-fourneaux. DREHSCHMIDT recommande le tube d'aspiration en cuivre représenté par la figure 55, et qui est tout à fait convenable. Le tube *c* de 4-5 mm. environ de diamètre traverse le cylindre creux en cuivre *d* et sert pour l'aspiration du gaz ; le tube *a*, qui va presque jusqu'au fond de *d*, est le tube adducteur de l'eau et *b* est le tube abducteur ; *a*, *b* et *c* sont fixés au cylindre *d* au moyen de brasures. Avant d'introduire l'aspirateur dans l'enceinte où l'échantillon de gaz doit être prélevé, on relie *a* au moyen d'un tuyau souple avec la conduite d'eau. Derrière le tube aspirateur en porcelaine ou en métal, on adapte au moyen d'un tuyau en caoutchouc, un tube de verre contenant de l'amiante ou de la laine de verre modérément tassés, afin de retenir la cendre ou la suie. Si l'on veut analyser les gaz sur place, on relie le dernier tube de la façon la plus convenable avec l'appareil qui doit servir pour l'analyse, ou, si l'échantillon des gaz doit être prélevé pour n'être analysé qu'ultérieurement, on adapte au tube à amiante les tubes collecteurs du gaz et ensuite à ces derniers les dispositifs pour l'aspiration des gaz qui seront décrits plus loin.

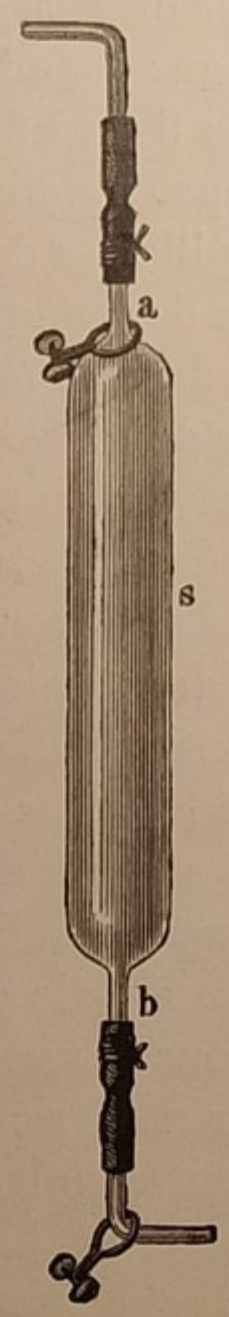

Fig. 57. — Tube collecteur.

F. FISCHER [2], dans ses recherches sur les gaz se dégageant des convertisseurs s'est servi d'un tube d'aspiration protégé d'une autre manière, lequel peut aussi être employé dans d'autres circonstances (fig. 56). Le tube en porcelaine *c* est fixé dans un tube de fer *b* avec une masse réfractaire *a*, de façon qu'une petite portion de *c* se trouve en dehors de *b*. Sur le tube en porcelaine s'adapte un tube de verre *z*, qui y est fixé avec du verre soluble et de l'argile, de façon à former un joint hermétique, et à ce tube *z* se relient les boules de verre *n*, *n*, contenant à peu près 100 cm³, lesquelles sont destinées à recueillir le gaz ; *g*, *g* sont des tuyaux en caoutchouc reliant les boules entre elles et au tube de verre *z*.

Fig. 56. — Tube d'aspiration avec tuyau protecteur en fer (Fischer).

[1] WINKLER, *Industriegase*, II, 7.
[2] FISCHER, *Technologie der Brennstoffe*, p. 222.

Vases collecteurs. — Les vases destinés à recueillir et à conserver les gaz doivent pouvoir en contenir suffisamment et être faciles à transporter; mais, pendant qu'on les conserve, les gaz ne doivent subir aucune altération, soit par suite de l'absorption par l'eau obturatrice, soit par l'action des gaz eux-mêmes sur des pièces métalliques. Les vases en verre sont les plus convenables ; les sacs en caoutchouc doivent être complètement rejetés, les vases en zinc ne doivent pas être recommandés. Lorsque c'est possible, il faut éviter de se servir d'eau pour l'obturation. On emploie le plus souvent pour les gaz chauds des *tubes collecteurs en verre*, de la forme représentée par la figure 57. Le tube de verre long d'environ 30 cm. et d'une capacité approximative de 30 cm³ se termine à ses deux extrémités par des tubes capillaires de 3-4 mm. de diamètre. Sur ces derniers, on place un morceau de tuyau en caoutchouc, à parois épaisses, que l'on fixe par des ligatures de fils métalliques ; ces tubes sont humectés intérieurement avec un peu de glycérine ; au moyen de deux tubes en verre convenables, que cependant on ne pousse pas jusqu'aux extrémités des tubes capillaires *a* et *b* dans les tuyaux en caoutchouc, on relie le tube collecteur *s* avec le tube aspirateur et l'appareil d'aspiration, après avoir placé sur *a* et *b* un robinet à pince, comme le montre la figure. Dès que l'on a aspiré une quantité suffisante de gaz par *s*, on met d'abord la pince sur le tuyau en caoutchouc de *b*, qui communique directement avec l'appareil aspirateur, et on fait la même chose en *a*. Après avoir enlevé les tubes de verre servant à relier *s* avec le tube aspirateur et l'appareil d'aspiration, on presse avec le pouce et l'index de la main gauche le bout du tuyau en caoutchouc ouvert qui se trouve devant la pince fermée, afin d'en expulser tout l'air qu'il renferme et on y introduit une baguette de verre d'une grosseur convenable, arrondie aux deux bouts par fusion, en la poussant jusqu'à ce qu'elle touche presque l'extrémité des tubes capillaires *a* et *o*. On peut conserver pendant longtemps de pareils tubes collecteurs sans que le gaz qu'ils renferment éprouve une altération sensible. On emploie des tubes collecteurs semblables avec robinets de verre aux deux extrémités, lorsque les échantillons ne doivent pas être conservés pendant longtemps. On donne aux vases collecteurs des capacités variant de 100 cm³ à 1 litre.

Lorsqu'il s'agit de l'analyse de mélange gazeux d'enceintes où l'on peut pénétrer (mines, ateliers), on peut naturellement se servir aussi des tubes aspirateurs qui viennent d'être décrits. Mais il est plus commode dans ce cas de procéder de la façon indiquée par Nowicki [1]. On se munit de flacons de 500 à 1.000 cm³ avec une fermeture comme celle dont sont pourvues les bouteilles à bière, on les remplit d'eau et on écoule simplement celle-ci dans le local dont on veut analyser l'atmosphère. Les flacons bouchés sont transportés dans le laboratoire, la fermeture est ouverte sous l'eau et on introduit dans le goulot des flacons un bouchon percé de deux trous et muni de deux tubes en verre ; l'un court et l'autre long. Le gaz peut alors être facilement déplacé par de l'eau.

[1] *Oesterr. Zeitschr. f. Berg-u. Hüttenw.*, LIV, 62 (1906).

Appareils aspirateurs. — Pour aspirer les gaz, on emploie des aspirateurs. Un pareil aspirateur de disposition simple est représenté par la figure 58. Le vase A en tôle de zinc contient 10-15 litres et est suspendu dans un support en bois ou en fer. Il débouche supérieurement dans le tube à robinet *b*, qui est en communication avec le tube d'aspiration du gaz, les vases collecteurs ou les appareils à employer pour l'analyse étant intercalés entre les deux et il se termine inférieurement par un tube légèrement conique, qui est muni du robinet *c* et d'un ajutage latéral avec le robinet *a*. Ce dernier est relié au moyen d'un tuyau en caoutchouc avec une conduite d'eau et sert pour remplir l'aspirateur, le robinet *b* étant

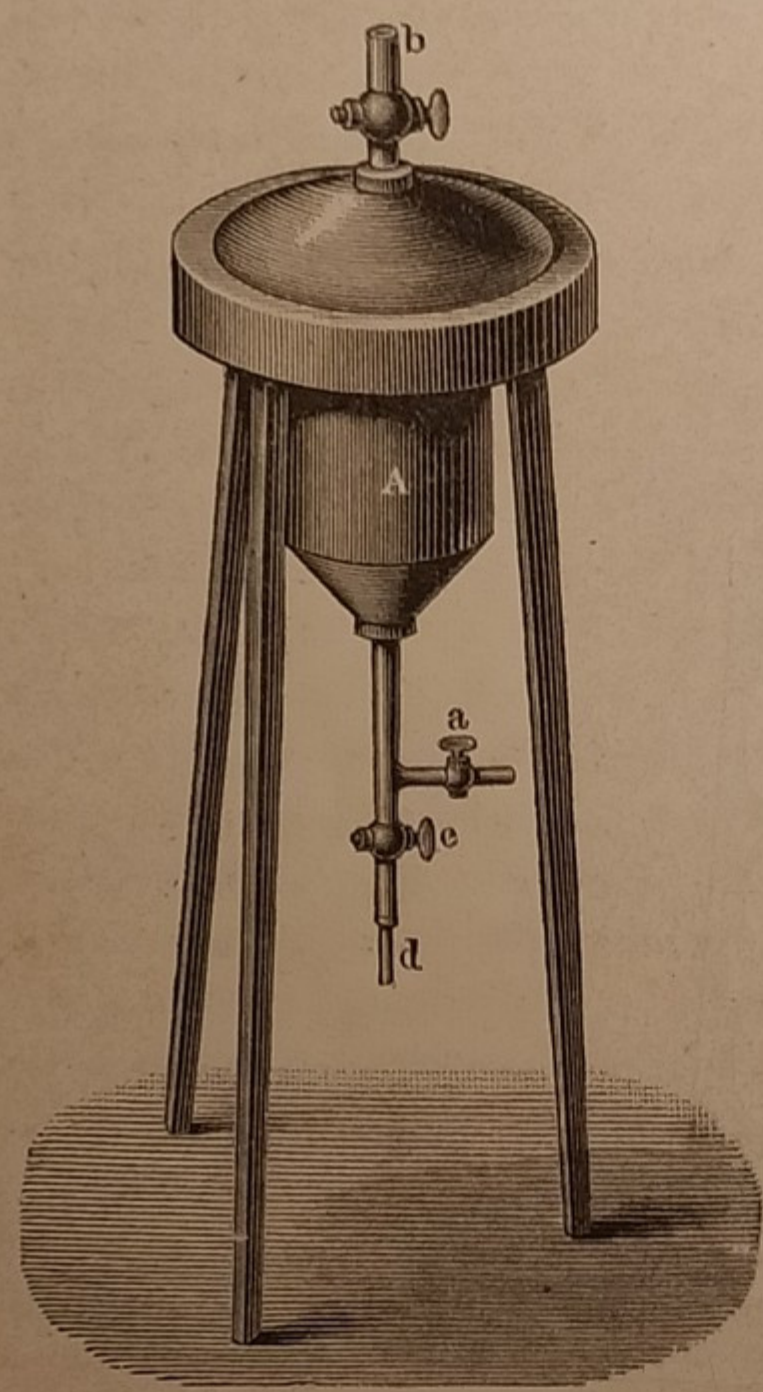

Fig. 58. — Appareil aspirateur.

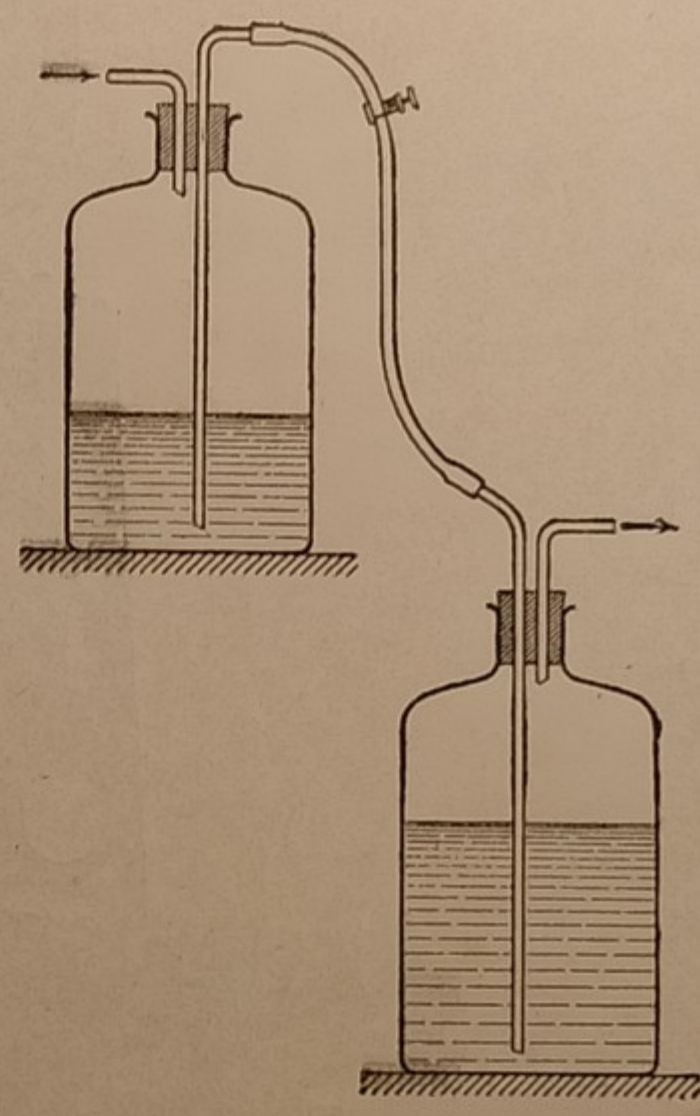

Fig. 59. — Appareil aspirateur à deux flacons.

ouvert, tandis qu'on peut au moyen du robinet *c* régler à volonté l'écoulement de l'eau ; *d* est un ajutage consistant en un petit tube de laiton de faible diamètre. Ces réservoirs en zinc sont aussi fréquemment employés sous d'autres formes.

Lorsqu'on n'a pas d'eau à sa disposition, on s'arrange d'une autre façon. On prend deux flacons en verre contenant chacun 10 litres, on les ferme tous les deux avec des bouchons en caoutchouc percés de deux trous, traversés chacun par un tube recourbé à angle droit, comme le montre la figure 59 ; l'un de ces tubes ne descend qu'à une faible distance au-dessous de l'extrémité inférieure des bouchons, tandis que l'autre va presque

jusqu'au fond des flacons. Les deux tubes se prolongeant jusqu'au fond des vases sont reliés entre eux au moyen d'un fort tuyau en caoutchouc, sur lequel on place préalablement une pince à vis. Si l'on remplit l'un des flacons jusqu'au bouchon avec de l'eau et si on le place à un niveau plus élevé que l'autre, toute l'eau passe dans le flacon inférieur avec une vitesse, que l'on peut régler à volonté au moyen de la pince à vis, et fait par suite passer 10 litres de gaz à travers les vases collecteurs placé entre la source du gaz et le *flacon aspirateur*. En changeant les flacons de place, l'aspirateur peut immédiatement fonctionner de nouveau. Sur le

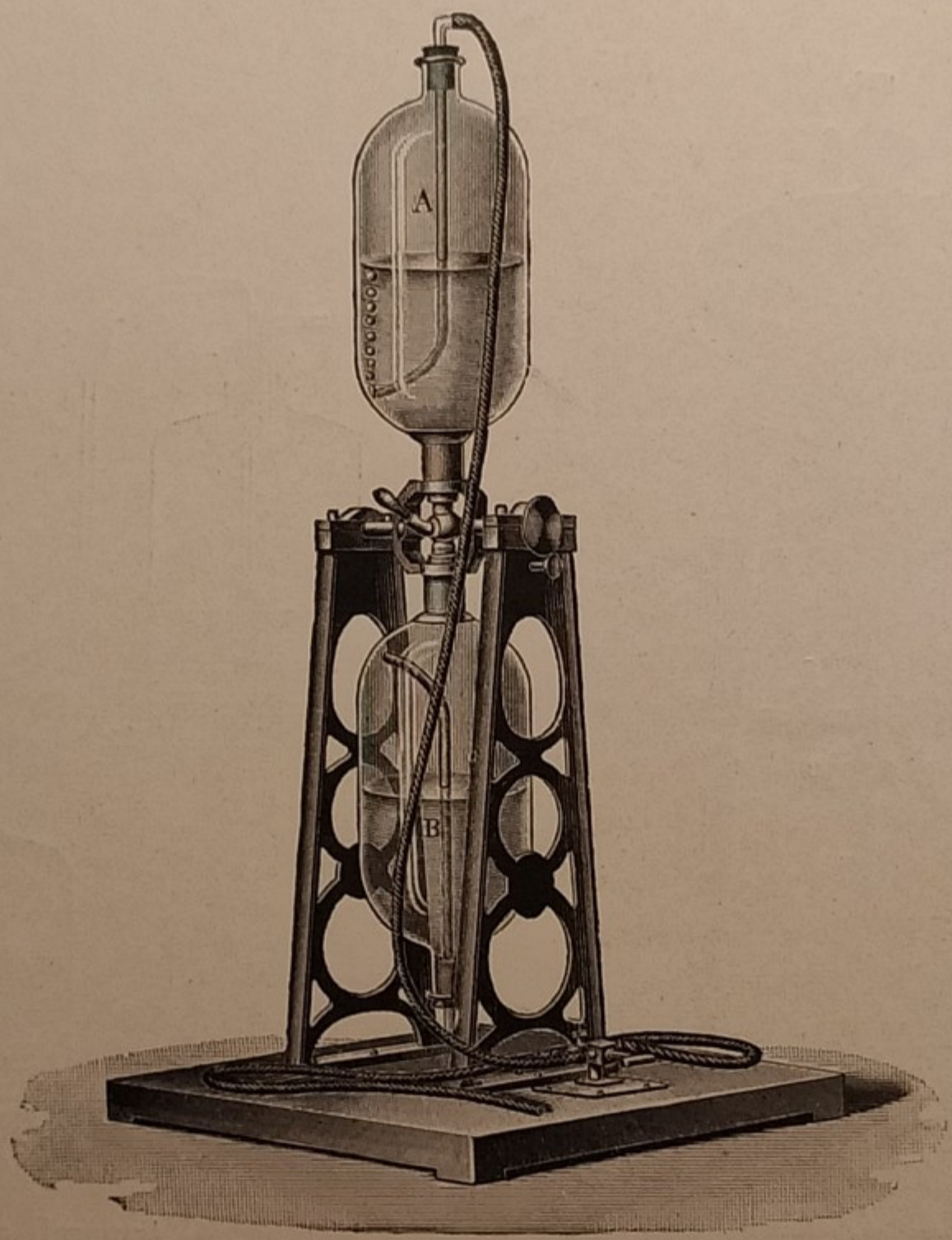

Fig. 60. — Aspirateur rotatif.

même principe reposent les *aspirateurs doubles* mobiles autour d'un axe ; la figure 60 représente un dispositif de ce genre. Deux vases en verre cylindriques A et B sont reliés entre eux au moyen d'une pièce intermédiaire ; un canal pratiqué dans celle-ci établit la communication, qui peut être supprimée au moyen d'un robinet. Un axe horizontal perpendiculaire à la pièce intermédiaire s'appuie sur deux tourillons, reposant eux-mêmes sur un support en fer. On peut faire tourner les vases sur cet axe. Les deux vases sont munis chacun à l'extrémité opposée à l'axe d'un orifice traversé par un tube de verre allant presqu'à l'axe. Les extrémités de ces tubes qui sont en dehors des vases sont munies de tuyaux souples qui

conduisent à un robinet commun, fixé sur la plaque supportant l'appareil. Pour effectuer une aspiration, on fait tourner l'appareil de façon que le vase A rempli d'eau se trouve en haut et on ouvre le robinet placé entre les deux vases ; de l'eau passe de A en B ; l'air ou le gaz qui est enfermé en B est ainsi refoulé au dehors et une nouvelle quantité de gaz est aspirée en même temps dans le vase supérieur. Lorsque le vase A est plein de gaz, on fait tourner l'appareil autour de son axe ; maintenant, l'eau rassemblée en B refoule le gaz de A et aspire de nouveau du gaz. Les deux vases contiennent chacun environ 5 litres. Ces aspirateurs rotatifs sont aussi construits en tôle de zinc vernie.

Si l'on a à sa disposition une conduite d'eau, l'aspiration peut aussi être pratiquée très simplement au moyen des trompes à eau que l'on connaît.

Les *pompes aspiratrices à pression en caoutchouc* sont très commodes et très employés pour l'aspiration des échantillons de gaz. On les adapte fréquemment aux appareils d'analyse de gaz usités dans l'industrie (appareils d'Orsat). Comme le montre la figure 61, ces *pompes en caoutchouc* se composent d'une poire A en caoutchouc à parois épaisses, et se terminant à ses deux extrémités par des ajutages étroits et cylindriques. Ces ajutages sont fermés au moyen de bouchons en bois perforé, qui intérieurement sont munis de soupapes consistant en plaquettes de cuir avec renforcement en carton. Si l'on presse avec la main la poire en caoutchouc, la pompe s'ouvre en *d* et laisse s'échapper l'air inclus. Si l'on cesse de presser, c'est au contraire la soupape *s* qui s'ouvre et du gaz est aspiré. Si l'on presse de nouveau, *s* se referme. En renouvelant cette manœuvre, on peut en très peu de temps aspirer plusieurs litres de gaz.

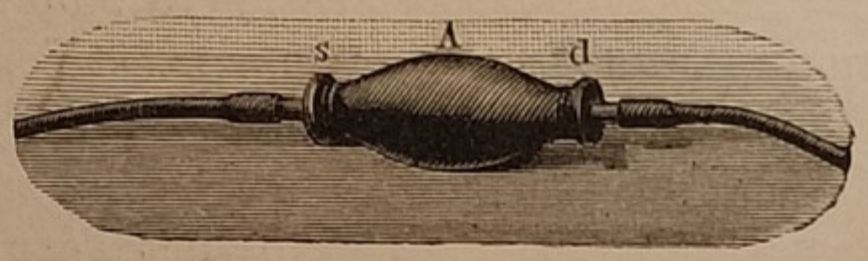

Fig. 61. — Pompe en caoutchouc.

Dosage des différents éléments des gaz des fumées, des gaz de chauffage et des gaz pour machines. — *Humidité.* — Pour doser l'humidité, on aspire un volume mesuré du gaz à travers un tube rempli de chlorure de calcium et pesé, et on détermine l'augmentation de poids.

Suie. — On détermine, d'après Minary, la quantité de *suie* en faisant passer, à l'aide des aspirateurs décrits précédemment, un volume connu du gaz à travers un tube à combustion, contenant une couche d'amiante longue de 10 cm. environ. La suie déposée dans le tube est ensuite brûlée dans un courant d'oxygène, qui a été dépouillé de l'acide carbonique qu'il pouvait contenir par lavage dans une lessive de potasse et le gaz carbonique formé est absorbé par une solution de baryte normale, contenue dans deux récipients de Volhard renfermant chacun 25 cm³ de la solution. On titre en retour avec l'acide oxalique l'excès de solution barytique ; en employant la phénolphtaléine comme indicateur. Avec l'acide carbonique trouvé, on calcule la proportion de suie de la manière suivante :

1 gr. CO^2 = 0,2727 C (suie).

Poussières. — Avec la plupart des gaz, le dosage des éléments constituant les poussières est superflu. Mais depuis que les gaz des hauts fourneaux servent pour actionner les moteurs à gaz, la purification de ces gaz offre une grande importance et un contrôle continu des appareils de lavage est nécessaire. Les différentes méthodes quantitatives indiquées pour la détermination des poussières seront pour cette raison discutés avec tous les détails nécessaires à propos de l'analyse du gaz des hauts fourneaux (voy. plus loin : *Méthodes spéciales*).

Goudron. — Dans un grand nombre de processus de combustion, il se forme des produits goudronneux, dont il est souvent utile de connaître la quantité. Un dispositif simple pour la détermination quantitative du goudron contenu dans le mélange gazeux est indiqué à propos de l'analyse des gaz de gazogènes, à laquelle nous renvoyons.

A. Gaz absorbables. — *Acide carbonique.* — Dans tous les mélanges gazeux industriels, l'acide carbonique est toujours dosé par absorption avec une *lessive de potasse*, et l'on préfère cette dernière à la lessive de soude parce que celle-ci a plus de tendance à produire de la mousse. On emploie pour ce dosage des solutions concentrées : une partie de potasse caustique pour deux parties d'eau. La lessive absorbe l'acide carbonique avec une grande rapidité ; elle peut absorber 40 fois son volume de ce gaz. L'élimination de l'acide carbonique d'un mélange gazeux constitue toujours la première opération de l'analyse de ce mélange.

Oxygène. — Le dosage de l'oxygène a lieu presque exclusivement avec une solution de pyrogallol ou du phosphore. Pour préparer la *solution de pyrogallol*, on dissout 15 gr. de ce dernier dans 50 cm^3 d'eau et on mélange cette solution avec 250 cm^3 d'une lessive de potasse caustique (1 part. KOH + 2 part. H^2O). La solution se colore immédiatement en brunâtre. Avec une teneur en oxygène pas trop élevée, l'absorption se fait tout à fait bien ; le mieux est de ne pas opérer au dessous de 20°, parce qu'autrement l'absorption marche trop lentement. D'après Hempel, une pareille solution absorbe de huit à neuf fois son volume d'oxygène, mais pour la pratique on admet que son pouvoir absorbant n'est que le quart de ces quantités (2 vol. à 2 vol. 1/4). D'après différentes indications, la solution de pyrogallol dégagerait de l'oxyde de carbone. Mais Clowes[1] a montré que l'on n'observe un dégagement d'oxyde de carbone que lorsqu'il y a dans le gaz 28 o/o d'oxygène, et qu'en général il ne se forme pas d'oxyde de carbone lorsqu'on emploie des lessives concentrées.

Le *phosphore,* comme agent d'absorption pour l'oxygène, est d'un emploi très élégant et très commode, mais malheureusement cette méthode n'est pas applicable en toutes circonstances. On emploie le phosphore sous forme de petites baguettes, que l'on conserve sous l'eau dans des vases à absorption appropriés. Lorsque le phosphore est mis en contact avec de l'oxygène, on voit le plus souvent apparaître une lueur,

[1] *Ber. Ref.*, 1896, p. 876 ; voy. aussi Hempel, *Ber.*, XVIII, 278.

accompagnée de la production d'un nuage et il se forme de l'acide phosphorique et de l'acide phosphoreux, qui se dissolvent dans l'eau, de sorte qu'il y a toujours de nouvelles surfaces d'absorption actives. La meilleure température pour les absorptions est celle de 20° environ. Les baguettes de phosphore doivent être préservées du contact de la lumière, parce que sans cela la surface du phosphore devient inactive. La présence de petites quantités d'éthylène et d'autres hydrocarbures, d'alcool, d'huiles essentielles, d'ammoniaque, d'hydrogène phosphoré et d'hydrogène sulfuré suffit pour empêcher la réaction du phosphore. D'après Hempel, le mélange gazeux ne doit pas contenir plus de 50 o/o environ d'oxygène. Souvent, il reste dans les gaz des nuages blancs d'acide phosphoreux ; ces derniers sont sans influence sur le résultat de l'analyse.

Une autre méthode d'absorption de l'oxygène, très recommandable pour des cas particuliers, consiste dans l'emploi de la solution de cuivre d'Hempel[1]. De petits rouleaux de cuivre bien décapés sont placés dans une solution de parties égales d'une solution saturée de carbonate d'ammonium et d'ammoniaque étendue à 0,93 de densité. Le pouvoir absorbant est trois fois aussi grand que celui du pyrogallol, et la réaction se fait rapidement à toute température. Malheureusement, cette solution de cuivre absorbe aussi l'oxyde de carbone et l'acétylène, de sorte qu'elle ne peut pas être employée pour l'analyse des gaz de combustion.

Oxyde de carbone. — Dans le cas de la présence de petites quantités d'oxyde de carbone, comme, par exemple, dans les gaz des fumées, on dose toujours ce corps par absorption avec des solutions de chlorure cuivreux chlorhydriques ou ammoniacales. Mais l'oxyde de carbone peut tout aussi bien être dosé par combustion.

Il existe toute une série de recettes pour la préparation des solutions de chlorure cuivreux. On prépare la *solution acide de chlorure cuivreux* en introduisant dans un flacon de 1 litre 40-50 gr. de chlorure cuivreux du commerce et versant par-dessus 1 litre d'acide chlorhydrique concentré. Pour réduire le bichlorure toujours présent, on ajoute encore dans le flacon des tournures de cuivre ou une toile en fil de cuivre. La solution, après agitation à l'abri du contact de l'air, n'est pas généralement incolore, mais jaunâtre ; mais elle se réoxyde facilement à l'air. Si l'on verse cette solution de chlorure cuivreux dans une grande quantité d'eau, le chlorure cuivreux se précipite sous forme d'un sel blanc. On laisse déposer et on dissout le sel séparé dans 1 litre d'ammoniaque (à 0,91 de densité), en vue de la préparation de la *solution ammoniacale de chlorure cuivreux.* Hempel dissout le chlorure cuivreux au moyen de vapeurs ammoniacales, mais en évitant l'emploi d'un excès d'ammoniaque, ce qui, comme l'a montré Drehschmidt, n'est pas avantageux. Drehschmidt dissout le chlorure cuivreux fraîchement précipité, à peu près dépouillé de l'eau, en l'agitant avec de l'ammoniaque à 0,90 de densité, jusqu'à ce qu'il soit presque entièrement dissous, et au liquide obtenu il

[1] Hempel, *Gasanal. Methoden*, p. 142.

ajoute encore 1/5 à 1/4 de son volume de la même ammoniaque. Toutefois, en procédant ainsi, on est obligé d'agiter pendant un peu plus longtemps les gaz à analyser, qui avec une pareille solution absorbent beaucoup de vapeurs ammoniacales, mais l'absorption, bien qu'elle ne soit pas complète, l'est encore plus qu'avec les autres réactifs.

D'après les observations de Drehschmidt, aucune de ces solutions ne constitue un parfait agent d'absorption. L'oxyde de carbone est si faiblement uni au chlorure cuivreux, aussi bien en solution chlorhydrique qu'en solution ammoniacale, que de petites quantités du gaz restent inabsorbées même par la solution fraîchement préparée. Le degré de l'absorption dépend toujours de la pression partielle de l'oxyde de carbone dans le mélange gazeux à analyser et de la quantité du gaz déjà absorbé par le chlorure cuivreux. Même lorsque la solution se montre à un haut degré apte à l'absorption, si le résidu gazeux s'élève à 70-80 cm³, il y a encore dans ce dernier 2-3 cm³ d'oxyde de carbone. Malheureusement, jusqu'à présent on ne connaît pas un agent d'absorption meilleur que le chlorure cuivreux, qui puisse être employé dans les analyses techniques. Mais on peut, comme l'a montré Drehschmidt, en préparant la solution de chlorure cuivreux comme il a été déjà dit, oxyder et rendre inoffensive une grande partie de l'oxyde de carbone absorbé. Le chlorure cuivreux oxycarboné réagit en effet avec l'ammoniaque comme le montre l'équation suivante :

$$Cu^2Cl^2.CO + 4AzH^3 + 2H^2O = 2Cu + 2AzH^4Cl + (AzH^4)^2CO^3.$$

Comme cette réaction est produite par l'ammoniaque et que d'un autre côté l'ammoniaque présente dans la solution est employée à la formation de sels, une addition d'ammoniaque en excès ne peut qu'influencer favorablement et accélérer la réaction. C'est pour cela aussi que l'absorption en solution chlorhydrique de chlorure cuivreux ne peut jamais être quantitative. D'après Drehschmidt, on peut aussi restreindre encore davantage les erreurs de dosage de l'oxyde de carbone avec la solution ammoniacale en éliminant d'abord la majeure partie de l'oxyde de carbone avec une solution ayant déjà servi et absorbant le reste avec une solution fraîche ou n'ayant que peu servi.

Depuis quelque temps, on emploie aussi des solutions ammoniacales de protochlorure de cuivre contenant de prime abord du chlorure d'ammonium. Dans ce but, on agite 200 gr. de chlorure cuivreux avec une solution de 250 gr. de chlorure d'ammonium dans 750 cm³ d'eau et on ajoute un tiers de volume d'ammoniaque à 0,91 de densité. En outre, on place dans les flacons où la solution est conservée une spirale de cuivre assez longue pour atteindre le bouchon. Cette solution peut absorber 16 fois son volume d'oxyde de carbone. Lors des absorptions avec le chlorure cuivreux, il faut laisser agir le gaz pendant très longtemps sur l'agent absorbant, parce que l'absorption ne se fait que très lentement.

Il sera question plus loin du dosage de l'oxyde de carbone par combustion.

Hydrocarbures lourds. — Parmi ces substances, on peut avoir à s'occuper de l'éthylène, C^2H^4 (et de ses homologues), du benzène, C^6H^6, et de l'acétylène C^2H^2. Si l'on veut déterminer la *quantité totale* de ces hydrocarbures dans des mélanges gazeux, on emploie comme liquide absorbant de l'*acide sulfurique fumant* (avec 20-25 o/o SO^3) ou de l'*eau de brome* saturée. L'acide sulfurique fumant doit être tout à fait concentré et il doit laisser déposer des cristaux à basse température. Lorsqu'on se sert de cet agent absorbant, il faut éviter de mettre le liquide en contact avec les joints en caoutchouc. Pour maintenir l'eau de brome toujours saturée, on ajoute dans la pipette un peu de brome pur en excès. Aussi bien avec l'acide sulfurique qu'avec l'eau de brome, il est nécessaire d'agiter pendant plusieurs minutes. Dans les deux cas, il passe des vapeurs de l'agent absorbant dans le résidu gazeux, de sorte qu'après l'absorption on doit encore refouler ce dernier dans la pipette à potasse, afin d'éliminer ces vapeurs. L'absorption des hydrocarbures lourds a lieu immédiatement après celle de l'acide carbonique.

Si l'on doit doser les *différents éléments* des hydrocarbures lourds, on détermine l'*éthylène* ou, bien plus fréquemment, le *benzène*.

a) *Benzène.* — Hempel et Denis [1] avaient recommandé pour le dosage du benzène dans les mélanges gazeux l'absorption par l'alcool absolu. Mais Denis et O'Neill [2] ont montré que l'absorption par l'alcool n'est jamais complète. Une *solution ammoniacale d'hydroxyde de nickel* (Hofmann et Kuspert [3]) s'est montrée au contraire comme un agent absorbant convenable, retenant quantitativement le benzol. On prépare la solution en dissolvant 40 gr. d'azotate de nickel dans 160 cm^3 d'eau contenant 2 cm^3 d'acide azotique (à 1,44 de densité). On verse cette solution lentement, en agitant continuellement, dans 100 cm^3 d'ammoniaque (à 0,908 de densité). Avant le dosage du benzène, on absorbe l'acide carbonique; mais si l'on veut obtenir des résultats exacts pour le benzène, il est nécessaire de saturer préalablement la pipette à acide carbonique avec du benzène ou le mélange gazeux à analyser. Après l'absorption du benzène, on enlève du mélange gazeux le reste des hydrocarbures lourds avec de l'acide sulfurique ou du brome.

Pour doser plus exactement le benzène dans des cas spéciaux, Harbeck et Lunge [4] retiennent le benzène dans un tube à dix boules, sous forme de dinitrobenzène, dans un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique; après avoir neutralisé l'acide, ils extraient ensuite avec de l'éther le dinitrobenzène et le pèsent. Cette méthode est exacte, mais compliquée. Pfeiffer [5] se sert du même principe, mais il effectue la mesure et la nitration du gaz et l'extraction du produit par l'éther dans un entonnoir à séparation. Le dosage du dinitrobenzène a lieu par titrage avec le chlorure stanneux

[1] *Ber.*, XXIV, 1162 (1891).
[2] *Journ. Amer. Chem. Soc.*, XXV, 503 (1903); *Centralbl.*, II, 150 (1903).
[3] *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, XV, 204 (1897).
[4] *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, XVI, 41 (1898).
[5] *Chem. Zeit.*, XXVIII, 884 (1904).

et l'iode. Comme l'indique PFEIFFER, ces trois méthodes différentes donnent des résultats parfaitement concordants.

b) *Ethylène.* — Si ce gaz doit seul être dosé parmi les hydrocarbures lourds, la meilleure méthode à suivre pour cela est celle de HABER et ŒCHELHAEUSER[1]. On détermine d'abord la somme de l'éthylène et du benzène par absorption avec l'eau de brome ou l'acide sulfurique fumant, on absorbe ensuite l'éthylène et le benzène avec de l'eau de brome*titrée*. On détermine l'excès du brome par agitation avec de l'iodure de potassium et titrage en retour de l'iode séparé avec l'hyposulfite de sodium. Avec la quantité de brome consommée : $C^2H^4 + Br^2 = C^2H^4Br^2$, on calcule l'éthylène, 1 cm^3 de solution décinormale d'iode = 1 cm^3 11955 C^2H^4 à 0^0 et 760 mm.

Dans l'exécution d'analyses de mélanges gazeux industriels, il est nécessaire *lors des absorptions*, de suivre un certain ordre, afin que des portions d'autres éléments ne soient pas enlevées au mélange par l'emploi prématuré de certains agents d'absorption. Avec les gaz des fumées, on absorbe donc d'abord l'acide carbonique, puis l'oxygène et enfin l'oxyde de carbone ; s'il s'agit de gaz de gazogènes, de hauts fourneaux ou de fours à coke, dans lesquels on doit doser des hydrocarbures lourds, on suit l'ordre suivant : acide carbonique, benzène, hydrocarbures lourds, oxygène et oxyde de carbone. Toutefois, ce dernier, s'il est en grandes quantités, est souvent dosé en même temps que l'on fait la combustion de l'hydrogène et du méthane.

Comme lors des absorptions, dans les analyses des gaz, tous les réactifs sont employés en grande quantité, contrairement à ce qui a lieu dans les analyses sur le mercure, on n'obtient des nombres exacts, pas trop forts, que lorsque les dissolutions ont déjà été employées plusieurs fois. A l'état frais, ces liquides n'agissent pas seulement chimiquement, mais ils absorbent aussi mécaniquement certains éléments.

B. Gaz non absorbables. — *Hydrogène.* — Dans certaines circontances, ce gaz peut il est vrai être absorbé par du palladium métallique ; mais la méthode est compliquée et presque jamais employée. On dose l'hydrogène presque toujours par combustion avec de l'oxygène atmosphérique, $H^2 + O = H^2O$, c'est-à-dire que les deux volumes d'hydrogène disparaissent complètement lors de la combustion avec 1 vol. d'oxygène. Le volume de l'hydrogène s'élève par conséquent aux deux tiers de la diminution du volume gazeux total, de la contraction K, par conséquent $H = 2/3\,K$. Comme l'a proposé WINKLER[2], on effectue la combustion avec de l'*amiante palladié*, ou d'après BUNTE, avec un *fil de palladium*. De cette façon, il n'est enlevé des mélanges gazeux, dans certaines conditions, que l'hydrogène (et l'oxyde de carbone, s'il n'a pas déjà été dosé par l'absorption). Cependant, comme il est indiqué plus loin, la combustion peut aussi être effectuée en même temps que celle d'autres gaz par explosion ou par une autre voie.

[1] *Jour. f. Gasbel.*, XLII, 697 (1899).
[2] *Tech. Gasanalyse*, p. 86.

L'*amiante palladié* est préparé de la manière suivante, d'après Cl. Winkler [1] : on dissout 1 gr. de palladium dans l'eau régale, on évapore la solution au bain-marie à siccité, afin d'éliminer l'acide chlorhydrique et l'on dissout le résidu (protochlorure de palladium) dans un peu d'eau, on ajoute quelques centimètres cubes d'une solution de formiate de sodium saturée à froid et une quantité de carbonate de sodium suffisante pour que le liquide offre une forte réaction alcaline. On introduit ensuite dans ce dernier de l'amiante mou à longues fibres, qui, si l'on a évité toute addition d'eau inutile, absorbe tout le liquide, avec lequel il se transforme en une masse ayant la consistance d'une bouillie épaisse, qu'on laisse sécher à une douce chaleur ; du palladium noir très divisé se précipite alors uniformément sur les fibres de l'amiante. Pour que le palladium se fixe solidement sur celles-ci, il faut chauffer au bain-marie jusqu'à dessiccation complète l'amiante ainsi préparé, après quoi on peut le ramollir dans l'eau chaude, le laver dans un entonnoir en verre et le dépouiller de tous les sels adhérents par un lavage à fond, sans que pour cela il se perde du palladium. Après la dessiccation, la préparation offre une couleur gris foncé, elle a peu de tendance à déteindre et présente une teneur en palladium égale à 50 o/o. Elle est chimiquement très active, à l'état de siccité complète, elle peut provoquer dès la température ordinaire la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène, mais pour être plus sûr du résultat, il faut toujours l'employer après l'avoir chauffée. L'amiante palladié est employé sous forme de filaments minces, dans des tubes dits *capillaires à combustion*. Pour préparer ces derniers, on se sert de tubes capillaires d'environ 1 mm. de diamètre intérieurement et de 5 mm. extérieurement, que l'on coupe en morceaux de 15 à 16 cm. de longueur. Le filament d'amiante doit être introduit dans ces tubes avant que l'on ait produit la courbure latérale de leurs extrémités et c'est ce que l'on fait de la manière suivante : sur une couche de papier à filtrer uni, on place l'une à côté de l'autre, sur une longueur de 4 cm. environ, quelques fibres de l'amiante palladié, on humecte celles-ci avec quelques gouttes d'eau et ensuite à l'aide du doigt posé par-dessus on les roule de façon à former un petit cordon droit et ténu, qui, à l'état humide, a la grosseur d'un fort fil à coudre. On saisit ce petit cordon par une de ses extrémités à l'aide d'une pince et, sans le courber ou l'endommager, on le fait glisser en haut dans le tube capillaire tenu verticalement, puis frappant légèrement le tube de verre sur la table on y fait descendre le petit cordon d'amiante jusqu'en son milieu et après dessiccation du tube, on en recourbe les deux extrémités de ce dernier à angle droit à une longueur de 3,5-4 cm. à chaque extrémité, dont on arrondit les bords par fusion à la lampe.

Au lieu d'amiante palladié, Bunte [2] se sert d'un *fil* mince de *palladium*. Pour employer ce dernier, on étire un peu dans son milieu un petit tube en verre de potasse difficilement fusible et d'environ 8 cm. de lon-

[1] *Techn. Gasanalyse*, p. 86.
[2] *Journ. f. Gasbeleuchtung*, 1878, p. 263.

gueur ; dans cette partie rétrécie, on glisse un petit fil de palladium mince plusieurs fois replié sur lui-même et l'on remplit lâchement les espaces vides du petit tube, aux deux extrémités du fil, avec de l'amiante à longues fibres.

Lorsqu'on veut se servir de l'amiante palladié, ou du fil de palladium, on chauffe extérieurement le petit tube avec une petite flamme, si la combustion doit avoir lieu après mélange avec de l'air, on y fait alors passer un couple de fois le mélange gazeux, ce qui amène au rouge faible l'extrémité de la substance de contact tournée du côté du courant gazeux. Cependant, le chauffage ne doit pas être poussé trop loin, parce que autrement l'hydrogène ne brûle pas seul, mais le méthane est aussi en même temps attaqué. La température doit s'élever de 300 à 400 degrés, elle ne doit pas par conséquent être poussée jusqu'au ramollissement du verre. F. Richardt [1] a montré dans ces derniers temps qu'avec le fil de palladium le méthane brûle aussi dès la température de 450°. On doit donc chauffer tout au plus jusqu'au point où la pointe de la flamme montre la réaction du sodium. Contrairement à d'autres opinions, Brunck [2] a récemment démontré de nouveau que cette méthode de dosage de l'hydrogène dans les mélanges gazeux avec l'amiante palladié donnait des résultats satisfaisants. Cependant la combustion ne doit pas être effectuée avec de l'oxygène pur.

Méthane. — Il est toujours dosé par combustion. $CH^4 + 2\,O^2 = CO^2 + 2\,H^2O$. 1 vol. de méthane donne avec 2 vol. d'oxygène 1 vol. d'acide carbonique et une contraction deux fois aussi grande que le volume de méthane à brûler. On peut donc aussi écrire $CH^4 = CO^2$ ou $CH^4 = 1/2\,K$; la quantité d'acide carbonique déterminée après la combustion est égale à la quantité de méthane primitivement présente. On mélange le gaz contenant le méthane avec une quantité suffisante d'air ou d'oxygène, on ajoute encore, suivant les circonstances, un peu de gaz tonnant et l'on détermine l'explosion du mélange ou on le fait passer plusieurs fois sur une spirale de platine portée au rouge ou à travers un tube capillaire en platine également chauffé au rouge. Si avec le méthane il se trouve de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, ces gaz naturellement brûlent aussi ; on indiquera plus loin, comment dans ce cas on calcule la teneur en méthane. On ajoute du gaz tonnant au mélange gazeux à faire détonner lorsque ce dernier, pour 100 volumes de gaz non combustible, contient moins de 26 volumes de gaz combustible ($CH^4 + O$). Il faut alors ajouter assez de gaz tonnant pour que, d'après Bunsen, les gaz combustibles s'élèvent à 26-64 volumes, parce que autrement, par suite d'une quantité insuffisante de gaz combustibles il ne peut pas se produire une combustion complète ou que, à cause d'une explosion trop vive, il brûlerait aussi un peu d'azote et les appareils courreraient le danger d'être brisés. Le mieux est de choisir le volume des gaz combustibles entre 26 et 40. Si dans un mélange gazeux le volume des gaz combustibles était trop grand, on

[1] *Journ. f. Gasbeleuchtung*, 1904, pp, 567, 590.
[2] *Zeitschr. f. angewandte Chemie*, 1903, p. 695.

pourrait en ajoutant de l'air diminuer la vivacité de l'explosion. Le volume du gaz tonnant n'a bas besoin d'être mesuré, parce qu'il disparaît complètement lors de la combustion.

Azote. — Ce gaz, dans la marche de l'analyse ne se laisse ni absorber ni doser par combustion. On détermine toujours *par reste* la quantité d'azote présent. Il est évident que dans le cours de l'analyse il peut se produire des erreurs, et aussi à la fin au compte de l'azote.

C. Combustion des mélanges gazeux.— Le plus souvent, dans les analyses techniques de gaz, il ne s'agit pas finalement de la détermination isolée d'un gaz combustible, mais de mélanges d'hydrogène et de méthane, ou d'hydrogène, de méthane et d'oxyde de carbone, avec le résidu d'azote. Toutefois, comme on l'a dit précédemment, on peut aussi absorber l'oxyde de carbone, brûler l'hydrogène au moyen du palladium et ensuite effectuer la combustion du méthane en faisant éclater une étincelle ou avec la spirale de platine ou à l'aide d'amiante palladié, mais on peut aussi, après y avoir ajouté une quantité suffisante d'oxygène ou la quantité d'air correspondante, brûler le mélange des deux ou trois éléments indiqués par explosion ou avec la spirale de platine chauffée au moyen d'un courant électrique ou bien encore dans le tube de platine chauffé et déterminer par le calcul la quantité de chaque élément. Lors de la combustion, le carbone du méthane ou de l'oxyde de carbone se combine avec l'oxygène en donnant naissance à de l'acide carbonique, dont la quantité est ensuite déterminée par absorption ; l'hydrogène libre ou celui du méthane forme avec l'oxygène de l'eau, dont le volume disparaît et est mesuré sous forme de contraction et employé pour le calcul :

2 vol. d'*hydrogène* + 1 vol. d'oxygène donnent de l'eau liquide. la contraction s'élève à 3 volumes. La quantité d'eau est, par suite, égale aux 2/3 de la contraction.

2 vol. d'*oxyde de carbone* + 1 vol. d'oxygène donnent 2 vol. d'acide carbonique + 1 vol. de contraction. La quantité de l'oxyde de carbone présent est par conséquent égale à la double contraction ou égale au volume de l'acide carbonique trouvé.

1 vol. de *méthane* + 2 vol. d'oxygène donnent 1 vol. d'acide carbonique et 2 vol. de contraction (eau) ; 1 vol. de méthane correspond par suite à la moitié de la contraction ou au volume de l'acide carbonique trouvé.

I. Si l'on brûle un mélange d'*hydrogène* et d'*oxyde de carbone*, l'acide carbonique trouvé après la combustion correspond au volume de l'oxyde de carbone. Par chaque volume d'oxyde de carbone, il se produit 1/2 vol. de contraction. Si l'on retranche cette quantité de la contraction totale, on a la teneur en hydrogène, qui s'élève aux 2/3 du reste de la contraction :

$$CO = CO^2,$$
$$H = 2/3\ (K - 1/2\ CO^2).$$

II. Si, après l'absorption des autres éléments, il reste un mélange d'*hydrogène* et de *méthane*, il se produit lors de la combustion 1 vol. d'acide carbonique égal au méthane et une contraction deux fois aussi grande. Si

de la contraction totale on retranche le double du volume de l'acide carbonique, 2/3 du reste de la contraction correspondent à l'hydrogène présent :

$$CH^4 = CO^2,$$
$$H = 2/3\,(K - 2\,CO^2).$$

III. Si l'on brûle des mélanges d'*oxyde de carbone*, d'*hydrogène* et de *méthane*, on déduit les quantités des différents éléments de la contraction et de l'acide carbonique de combustion, de la manière suivante. L'acide carbonique de combustion et la contraction correspondent à :

$$CO^2 = CO + CH^4,$$
$$K = 1/2\,CO + 2\,CH^4 + 3/2\,H.$$

a) On obtient, d'après cela, les différents éléments, si l'on désigne par S la somme du mélange gazeux employé ($CO + H + CH^4$) :

$$H = S - CO^2,$$
$$CO = CO^2 + S - 2/3\,(CO^2 + K),$$
$$CH^4 = 2/3\,(CO^2 + K) - S.$$

b) Si après la combustion on détermine encore l'oxygène non brûlé, on trouve la quantité d'oxygène O nécessaire pour la combustion, laquelle s'élève à : $O = 1/2\,CO + 2\,CH^4 + 1/2\,H$.

On peut aussi effectuer le calcul, comme il suit, avec la valeur de O :

$$H = K - O,$$
$$CH^4 = O - 1/3\,(CO^2 + K) \text{ ou } 1/3\,(2\,K - 3\,H + CO^2),$$
$$CO = 4/3\,CO^2 + 1/3\,K - O \text{ ou } CO^2 - CH^4.$$

Pour des analyses tout à fait exactes, ces nombres devraient subir encore une légère correction [1], mais les erreurs d'analyses sont au moins tout aussi grandes que les corrections, de sorte que dans les déterminations techniques on prend toujours des nombres ronds.

Azote. — Dans les mélanges gazeux industriels, il y a toujours, outre les gaz dont il vient d'être question, de l'*azote*, qui avec le résidu gazeux combustible reste jusqu'à la fin. Si l'on brûle le mélange gazeux avec de l'oxygène pur [2], il reste l'azote comme résidu gazeux après la combustion, la lecture de la contraction, l'élimination de l'acide carbonique formé et de l'oxygène en excès. Mais si l'on brûle avec de l'air, on doit connaître exactement sa quantité car le résidu R restant après que l'on a effectué les opérations qui viennent d'être désignées se compose de l'azote Az primitivement présent plus l'azote introduit avec l'air L, $Az_1 = 0{,}7905\,L$. Lors du calcul des éléments du mélange de CO, H, CH^4, Az d'après l'exemple donné en III, *a*, la somme S des éléments combustibles est égale au mélange gazeux employé V — Az.

[1] A. Wohl a effectivement fait remarquer (*Ber.*, 1904, p. 433) que le volume moléculaire de O et de CO ne s'élève exactement qu'à 22 litres 39, que celui de H est 22 litres 43, celui de CH^4 22 litres 44, celui de CO^2 de 22 litres 26, que par conséquent H^2 = 1 litre 0017, CH^4 1 litre 0020, CO^2 0 litre 9939.

[2] L'oxygène des bombes contient souvent de l'azote.

Après avoir parlé des appareils employés pour l'exécution des analyses des gaz, nous donnerons quelques exemples de la pratique et du calcul de ces analyses.

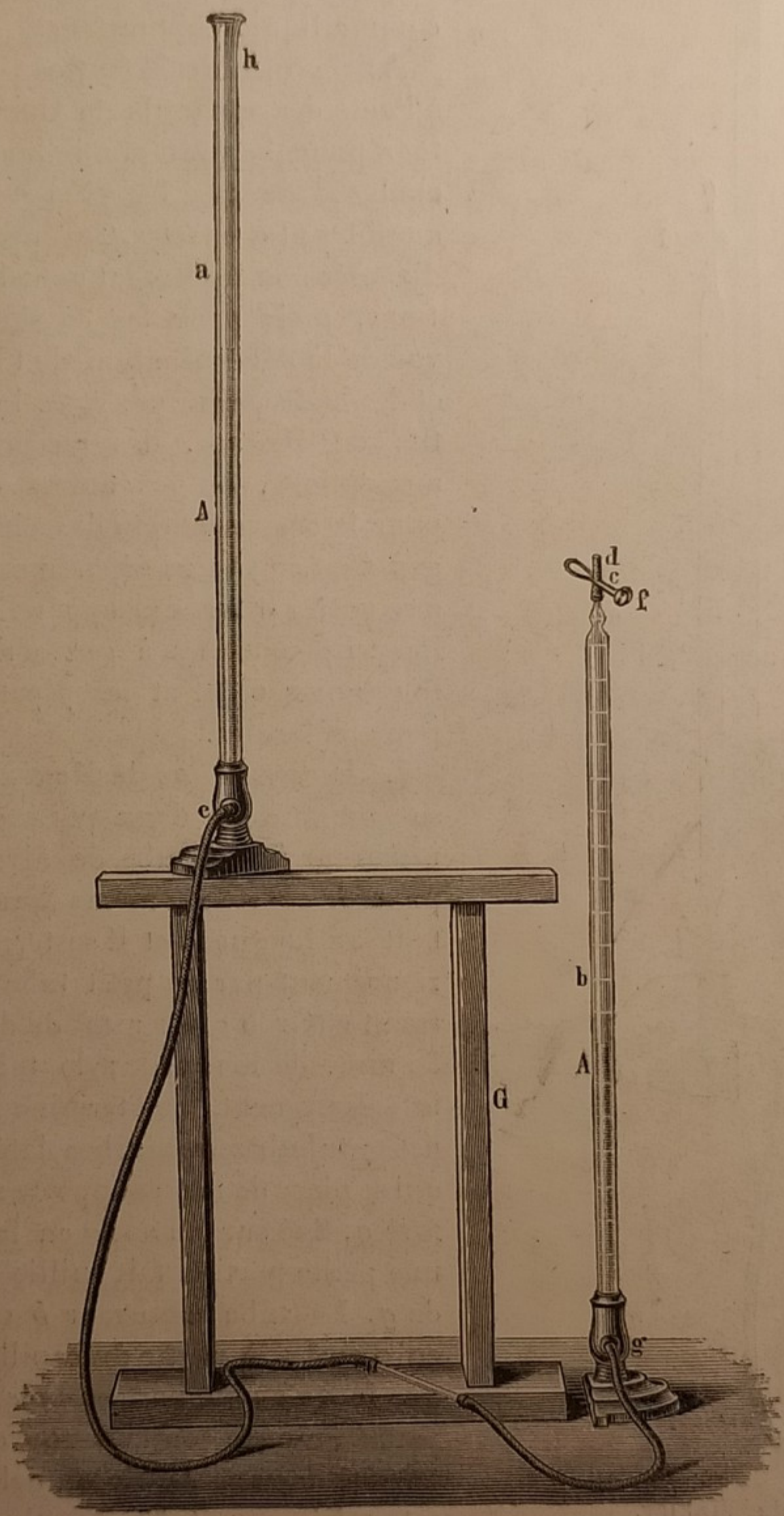

Fig. 62. — Burette à gaz de Hempel.

Appareils pour les essais gazométriques. — Il a été proposé un nombre infini d'appareils pour l'analyse des gaz. Dans ce qui suit, nous ne décrirons que ceux qui, par suite de leur maniement facile et

commode, sont particulièrement convenables pour l'exécution des analyses industrielles au laboratoire ou à l'usine et qui permettent cependant d'atteindre une exactitude suffisante. Dans les appareils de mesure, on emploie presque exclusivement l'eau comme liquide obturateur.

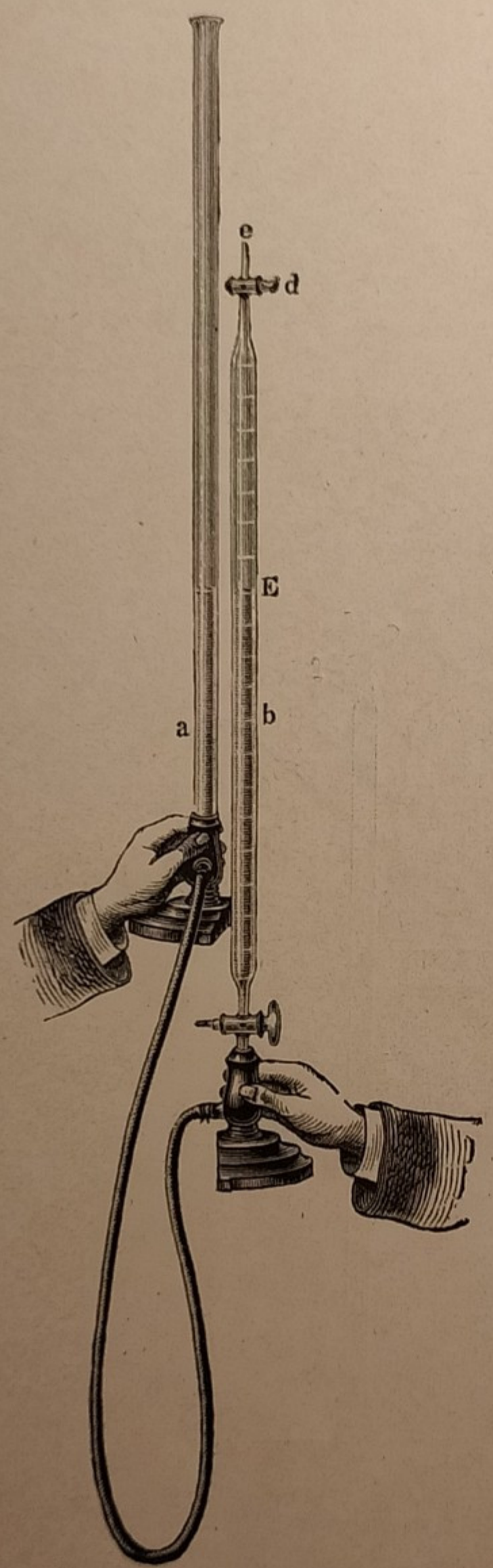

Fig. 63. — Burette à gaz de Winkler.

Appareils de Hempel. — On peut à l'aide des appareils de Hempel effectuer pour la pratique industrielle les analyses de gaz les plus complètes et aussi les plus exactes. Ces appareils sont disposés non seulement pour les absorptions, mais pour les combustions en vue de la détermination de l'hydrogène et des hydrocarbures. Avec les dispositifs de Hempel, les mesures et les absorptions, ou les autres opérations pour la détermination des éléments des gaz sont effectuées séparément les unes des autres dans des appareils particuliers. Les burettes à gaz servent pour le premier objet et les pipettes à gaz pour le dernier.

La *burette à gaz* de Hempel (fig. 62) se compose de deux parties, le tube mesureur *b* et le tube de niveau *a*. Le premier possède le même diamètre dans toute sa longueur et il se termine supérieurement par un petit tube capillaire ayant environ 0,5-1 mm. de diamètre et 30 mm. de longueur ; le tube, rétréci inférieurement, se termine par une petite tubulure recourbée latéralement, qui se place dans un support en bois perforé *g*, fixé sur un socle en fer et dont une petite portion fait saillie en dehors de *g*. Le tube mesureur *b* est gradué en 0 cm³ 2 à partir du capillaire presque jusqu'au support en bois. Toute la partie graduée contient 100 cm³. L'extrémité faisant saillie en dehors de *g* est reliée au tube de niveau *a* au moyen d'un tuyau en caoutchouc long d'environ 1 m. 20, dans le milieu duquel il est convenable d'intercaler un bout de verre ; le tube de niveau est également fixé dans un support et supérieurement en *h* il s'élargit en forme d'entonnoir, afin de permettre de verser facilement l'eau obturatrice. Sur le tube capillaire *c* du tube mesureur se trouve un bout de

tuyau en caoutchouc étroit, mou et à parois épaisses, qui est fixé au moyen d'une ligature en fil métallique. A l'aide d'un fort robinet à pince *f*, le tube mesureur peut être fermé tout près du capillaire. Dans le tuyau en caoutchouc *d*, est fixé un tube capillaire en verre en forme d'U, destiné à établir la communication avec les différentes pipettes à gaz.

Comme avec cette burette à gaz simple on emploie de l'eau comme liquide obturateur, elle ne convient pas pour l'analyse des gaz contenant des éléments que l'eau absorbe facilement. En pareil cas, on emploie la *burette à gaz modifiée de* WINKLER (fig. 63). Le tube mesureur *b* est fermé inférieurement par le robinet à trois voies *c* et supérieurement par le robinet simple *d*, qui conduit au tube capillaire *e*. A la place du robinet *d*, on peut aussi employer la fermeture par robinet à pince de la burette à gaz simple. Le tube mesureur *b* et le tube de niveau *a* sont, comme pour la burette décrite plus haut, fixés chacun dans un pied et reliés ensemble au moyen d'un tuyau en caoutchouc. L'espace entre les deux robinets *c* et *d* est divisé exactement en 100 parties (généralement des centimètres cubes), chacune d'elles étant subdivisée en cinquièmes de partie.

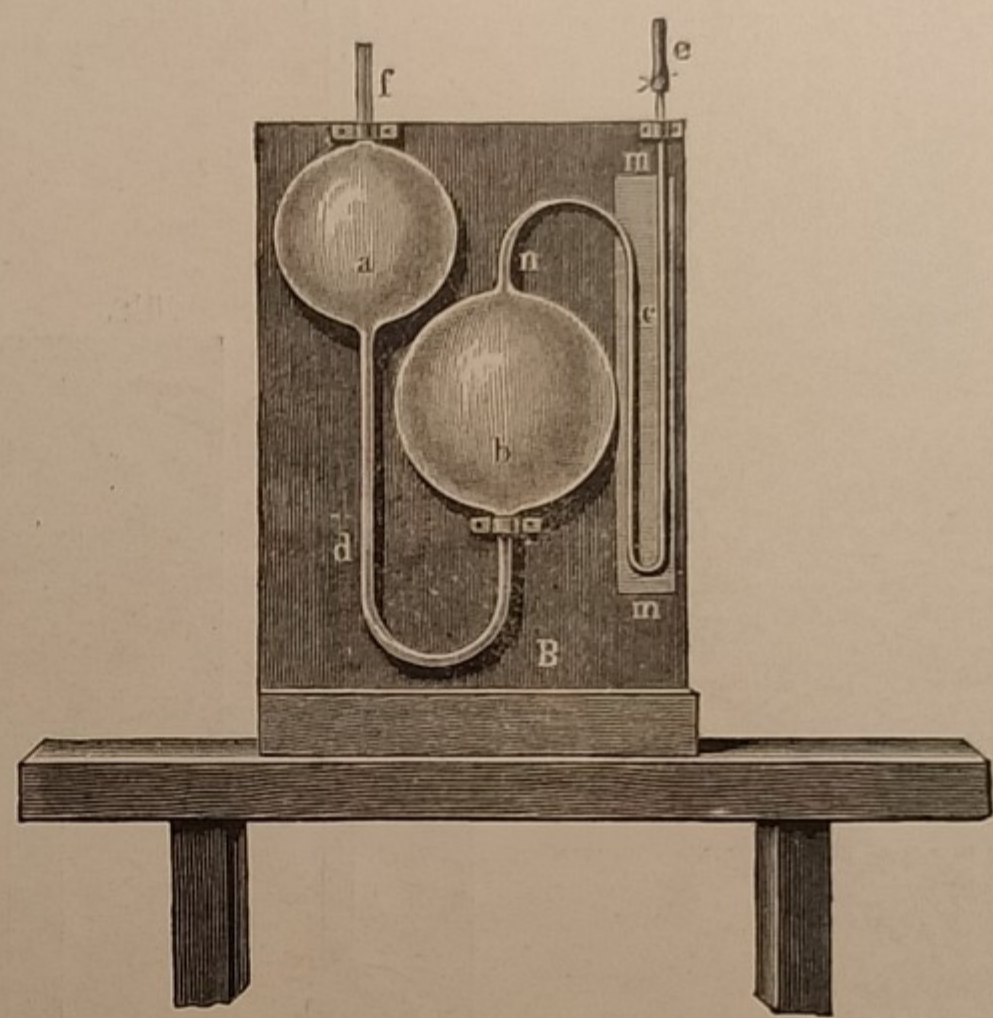

Fig. 64. — Pipette simple.

Avant de se servir de la burette de WINKLER, il faut la dessécher complètement en la lavant avec de l'alcool et de l'éther et y faisant ensuite passer un courant d'air sec. Pour y introduire l'échantillon de gaz, on fait communiquer *e*, au moyen d'un tuyau en caoutchouc ou d'un tube en verre, avec l'endroit où le gaz doit être prélevé, on relie le canal longitudinal du robinet à trois voies *c*, qui communique avec l'intérieur de *b*, avec un aspirateur ou une pompe en caoutchouc, puis on aspire le gaz en le faisant passer à travers la burette, jusqu'à ce que tout l'air soit déplacé, et on ferme d'abord le robinet *c*, ensuite *d*. Maintenant, afin de pouvoir faire passer le gaz dans les pipettes, on remplit avec de l'eau le tube de niveau *a* et le tuyau en caoutchouc, jusqu'à ce que celle-ci commence à couler par le robinet *c*, qui maintenant communique avec *a* par son canal longitudinal. Au moyen d'un bout du tuyau en caoutchouc placé sur *c* et d'un robinet à pince serrant ce dernier, on arrête l'écoulement de l'eau.

Lorsqu'il s'agit de recherches exactes, on entoure quelquefois le tube mesureur *b* de la burette à gaz simple de HEMPEL d'une enveloppe d'eau,

afin d'éviter autant que possible l'influence des variations de température sur le contenu gazeux de la burette.

Les *pipettes de* Hempel offrent des dispositions différentes suivant l'usage auquel elles sont destinées et l'on doit avoir de ces pipettes un nombre égal à celui des absorptions ou autres opérations que l'on veut exécuter, puisque toujours chacune d'elles reste remplie du même liquide

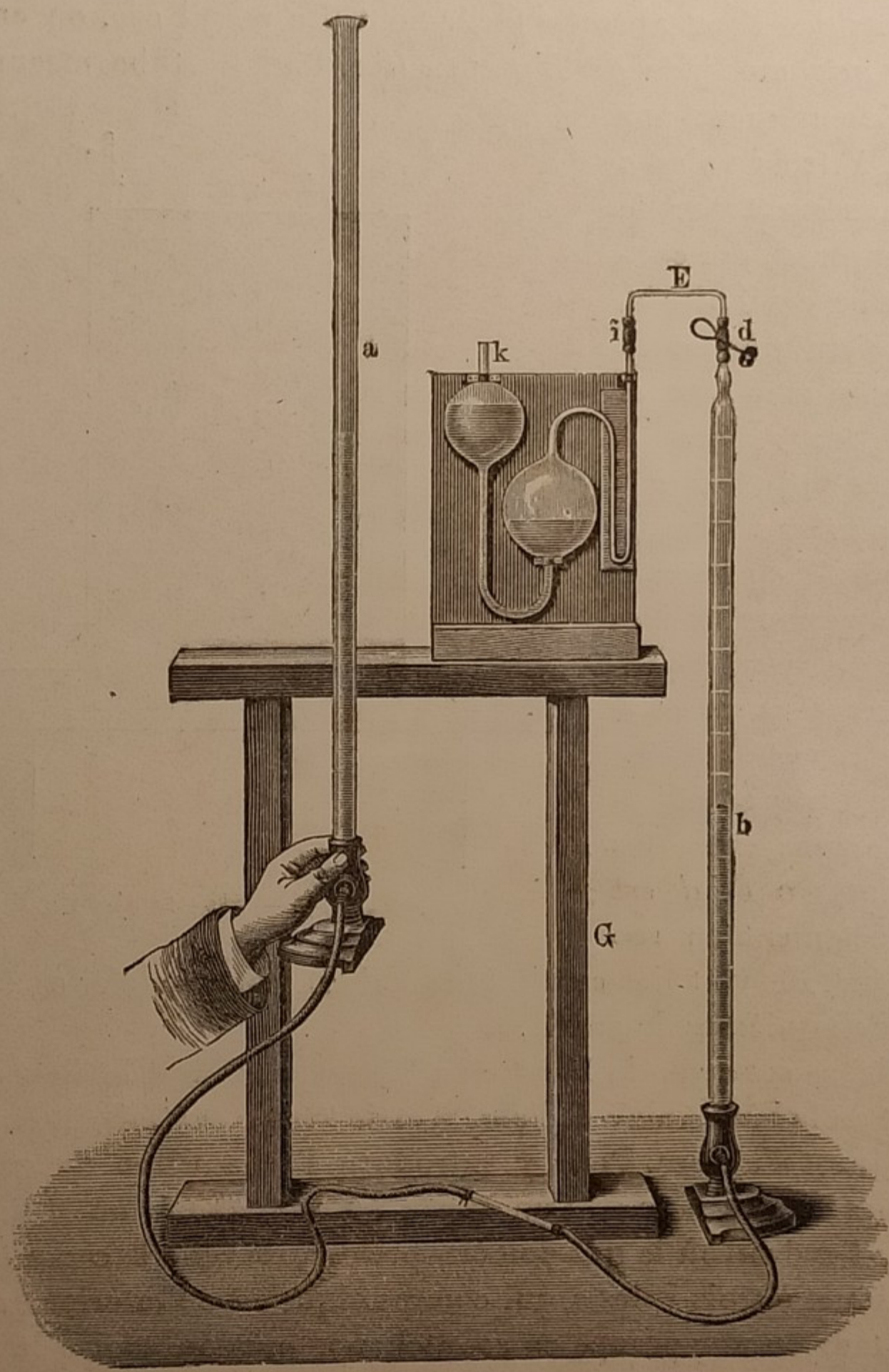

Fig. 65. — Appareil de Hempel.

et ne sert que pour la détermination d'un seul élément gazeux toujours le même.

La pipette à absorption simple (fig. 64) se compose des deux boules de verre *a* et *b*, reliées ensemble par le tube recourbé *d* et fixées, à cause de leur grande fragilité, sur un support en bois. La boule *b* se termine supérieurement par le capillaire *c*, derrière lequel se trouve, fixée dans le support, une plaque de verre opale *m m*, afin de pouvoir observer facile-

ment le mouvement du liquide dans le capillaire. Ces pipettes sont maintenant souvent livrées montées sur des supports en fer. Dans ce cas, le côté postérieur du capillaire est muni d'une couche de verre opale, afin de faciliter l'observation. Le tube *f* partant de la boule *a* et le capillaire *c* s'élèvent d'une certaine longueur au-dessus du support en bois. Sur l'extrémité du capillaire débordant ce dernier est placé un bout de tuyau en caoutchouc, qui est fixé à l'aide d'une ligature en fil métallique. Ces pipettes simples servent pour conserver des liquides, qui ne s'altèrent pas très facilement sous l'influence de l'air, comme la lessive de potasse, l'acide sulfurique étendu, etc. Le réactif est introduit dans la pipette par le tube *f* et il remplit complètement la boule *b*, une très faible partie de *a* et le capillaire *c* à peu près jusqu'à *m*. Lorsqu'on ne se sert pas de la pipette, on ferme *f* au moyen d'un bouchon et *e* à l'aide d'une petite baguette de verre, que l'on remplace, quand on veut employer l'appareil, par un robinet à pince. Il est convenable de munir le support d'une étiquette indiquant le contenu de la pipette. On fait passer le gaz de la burette dans cette pipette en procédant comme le montre la figure 65, on le met en contact intime par agitation avec le réactif et on le dépouille de l'élément qu'il s'agit d'absorber.

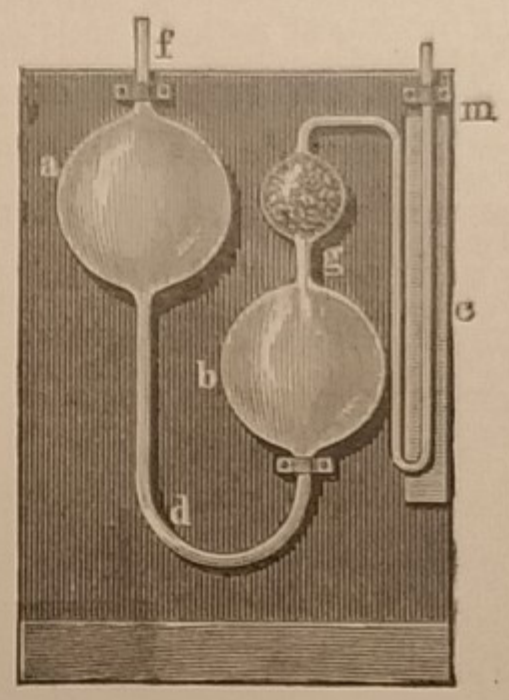

Fig. 66. — Pipette de Hempel pour réactifs visqueux.

Pour l'emploi de réactifs visqueux, surtout de l'acide sulfurique fumant, Hempel a donné à la pipette une forme un peu différente (fig. 66), qui permet d'éviter l'agitation. Au-dessus de la boule *b*, s'en trouve une plus petite *g*, qui est chargée de petits morceaux de verre de potasse difficilement fusibles. Lorsqu'on refoule le gaz dans cette pipette, il passe entre les morceaux de verre et rencontre une très grande surface couverte de la quantité nécessaire du liquide actif. Un seul passage du gaz à travers *g* ou deux tout au plus suffisent pour l'absorption complète.

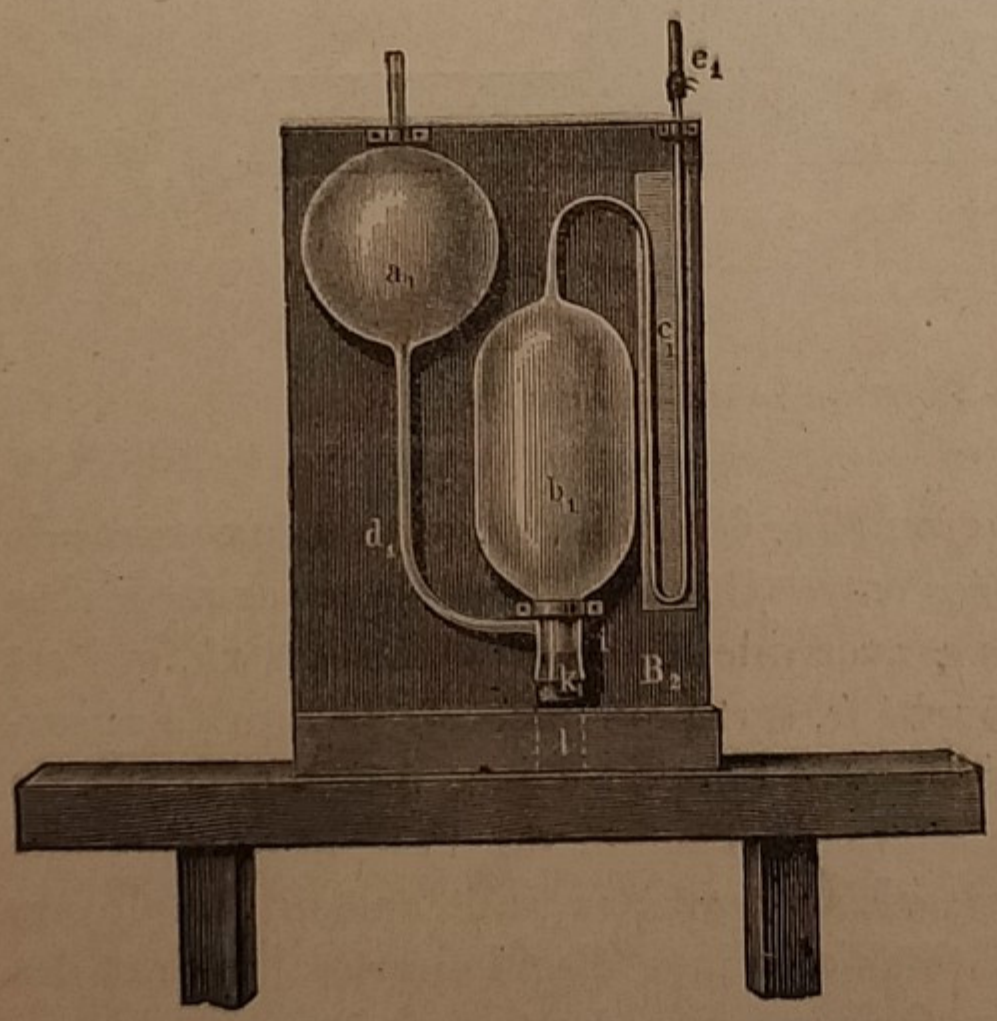

Fig. 67. — Pipette simple tubulée de Hempel.

La *pipette simple tubulée* (fig. 67) n'offre que peu de différence avec

celle qui a été décrite en premier lieu. A la place de la boule b, se trouve une partie cylindrique b_1, qui, à l'aide d'un ajutage en forme de col i et du canal l pratiqué dans la monture en bois, peut être remplie d'un corps solide, de phosphore, par exemple. Le col i est fermé par un bouchon de liège ou en caoutchouc, muni d'une ligature en fil métallique. Cette pipette est aussi fréquemment employée comme pipette à potasse. Dans ce cas, on remplit complètement la partie cylindrique b_1 avec de petits rouleaux de toile de fer et on introduit la lessive de potasse par le tube supérieur de a_1. Si alors on veut absorber l'acide carbonique d'un gaz, il suffit par suite de la grande surface des rouleaux en toile métallique mouillée par la lessive de potasse, de faire passer une seule fois le gaz dans la pipette pour que l'absorption soit complète.

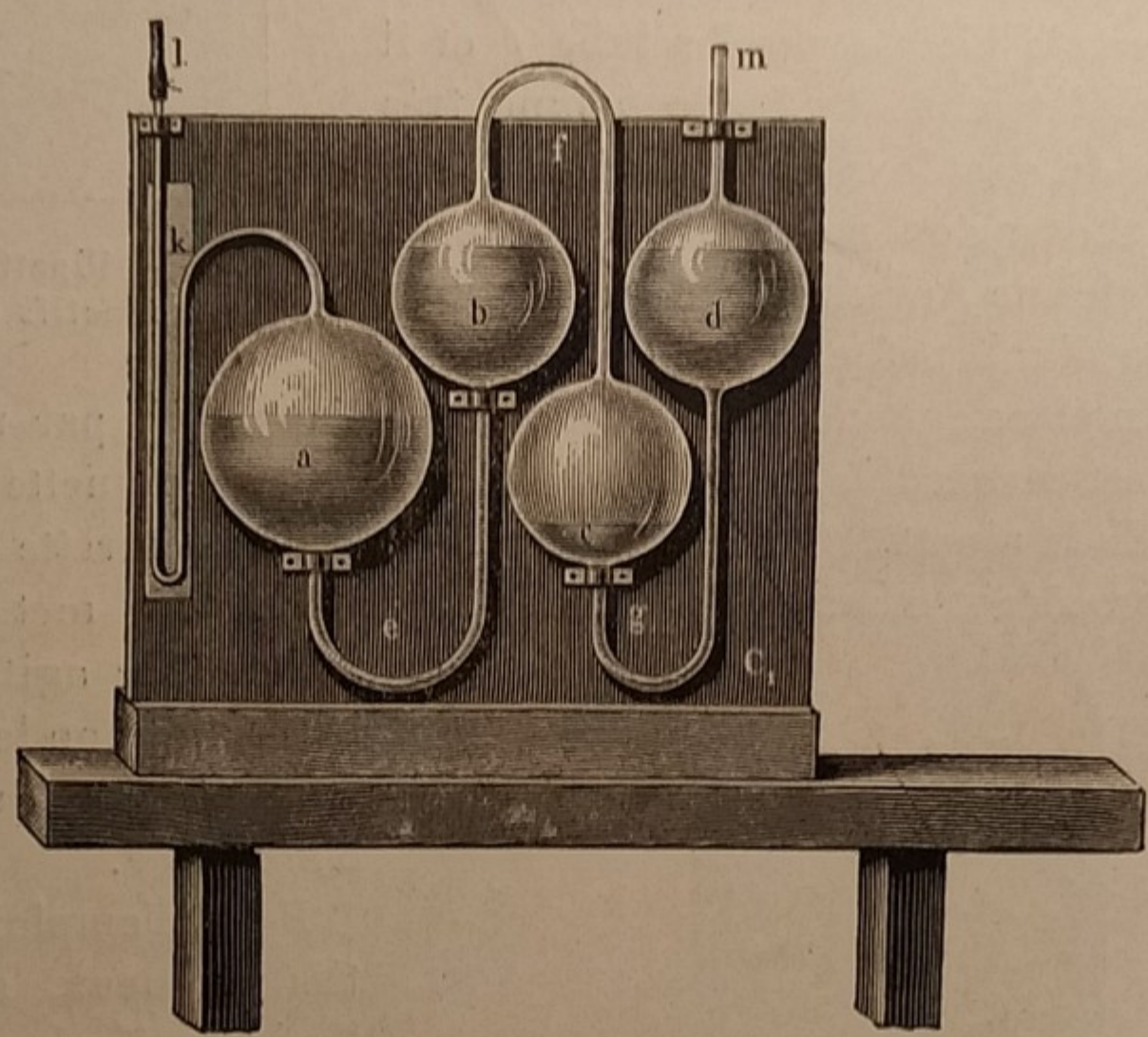

Fig. 68. — Pipette double de Hempel.

La *pipette double à absorption* (fig. 68) se compose de deux paires de boules ab et cd, qui sont reliées entre elles au moyen de tubes recourbés et fixées à un support en bois convenable. La paire de boules ab, qui est munie du tube capillaire recourbé k, sert pour recevoir le liquide absorbant, tandis que cd est partiellement remplie d'eau, qui joue le rôle de fermeture hydraulique et préserve de l'action de l'air atmosphérique l'agent absorbant contenu dans ab. Ces pipettes sont surtout employées pour la conservation des solutions alcalines d'acide pyrogallique et des solutions de chlorure cuivreux. On peut aussi les transformer en pipettes tubulées, en donnant à la boule a une forme cylindrique et en la munissant d'un ajutage comme la pipette tubulée simple. Le remplissage a lieu par le tube capillaire k, sur lequel, à l'aide d'un tuyau en caoutchouc on place un tube de verre long d'environ 1 mètre et muni d'un entonnoir dans lequel on versera le réactif. On a préalablement rempli partiellement

le tube recourbé *g* et la boule *e* avec de l'eau, versée par *m*. On introduit en *a* du réactif, jusqu'à ce qu'il en soit coulé environ 100 cm³ ; en soufflant avec précaution en *m*, on chasse le gaz qui se trouve encore en *a* par le tube à entonnoir et l'on continue le remplissage. Lorsqu'on a introduit la quantité nécessaire pour que *a* en soit complètement remplie et que *b* n'en renferme que très peu, on enlève le tube à entonnoir, on souffle en *m* dans la pipette, jusqu'à ce que les bulles de gaz qui se trouvent encore en *a* soient éliminées et que le réactif ait pénétré dans le capillaire, et l'on ferme en *l* au moyen d'une baguette de verre ou d'un robinet à pince. Le remplissage peut être effectué encore plus facilement au moyen d'un aspirateur ou d'une pompe aspirante, agissant en *m*. A l'aide d'un tuyau en caoutchouc mince un peu long, on relie le capillaire à un tube de verre plongeant dans le réactif et l'on tient la pipette renversée (de façon, par conséquent, que le capillaire soit dirigé vers le bas), jusqu'à ce que le liquide arrive juste dans le tube recourbé *e*, et alors on retourne rapidement la pipette. On fait agir la pompe aspirante encore pendant quelques instants, jusqu'à ce que le réactif soit arrivé dans la boule *b*, et on ferme la pipette en *l*. Il faut que la quantité d'eau en *c* et en *d* soit assez grande pour que, lorsqu'on fait usage de la pipette, il ne puisse pas pénétrer d'air par *m* dans les boules *c* et *b*.

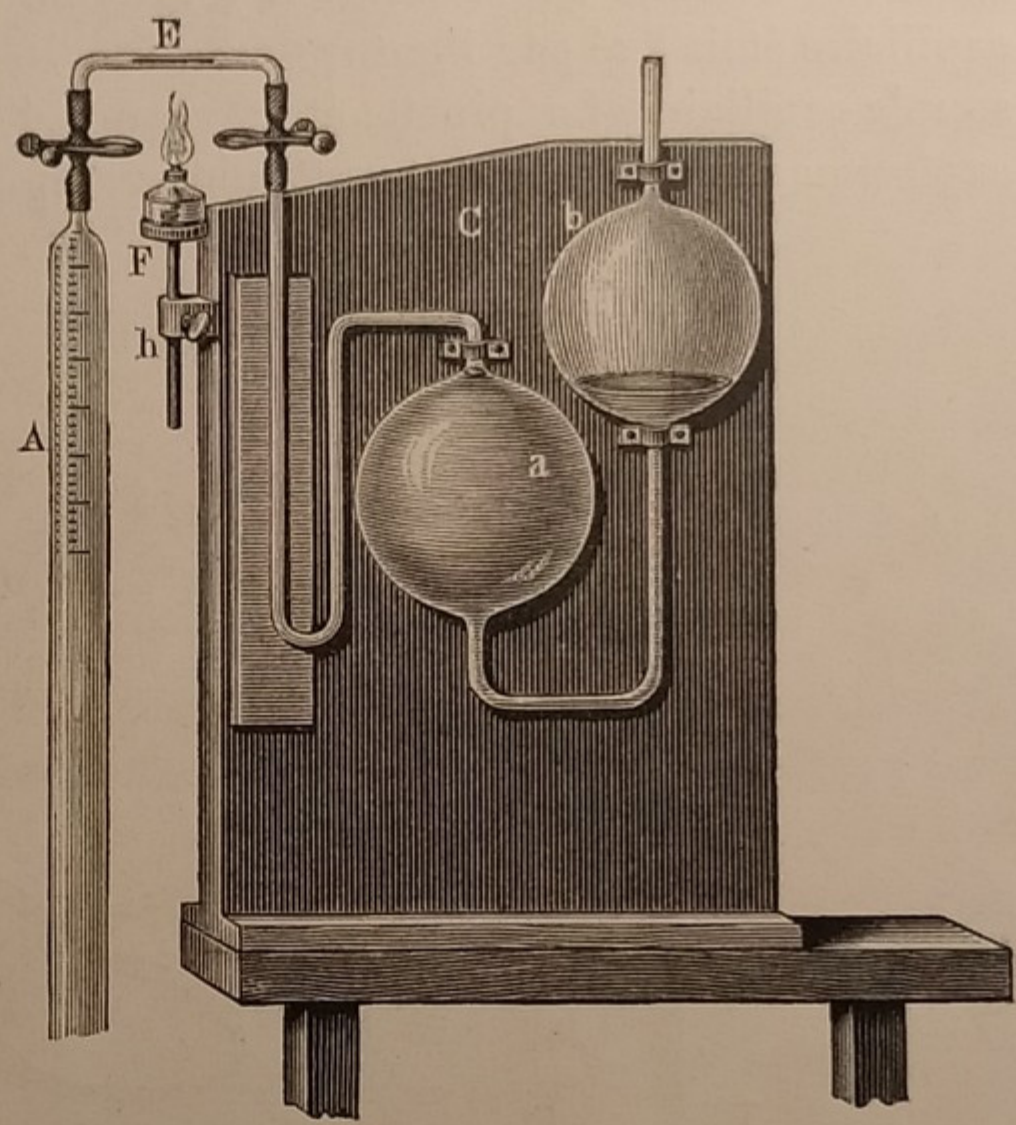

Fig. 69. — Pipette à combustion de Hempel.

La *pipette à combustion*, sert pour le dosage de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone par combustion de ces gaz avec de l'air ou de l'oxygène à l'aide d'*amiante palladié* Elle consiste (fig. 69) en une pipette à absorption simple C, remplie d'eau. Entre le tube mesureur A et la pipette C se place le capillaire à combustion E, qui est chauffé avec une lampe à alcool (F), fixée au support en bois à l'aide d'une pince *h*, qui permet en même temps de l'élever ou de l'abaisser. Le gaz à analyser, additionné de la quantité d'air nécessaire, est contenu dans le tube mesureur et, en élevant le tube de niveau, on le fait passer de la burette, par le capillaire chauffé, dans la pipette. L'eau ne doit monter en A que jusqu'au commencement du tube capillaire qui se trouve à sa partie supérieure, afin d'éviter la pénétration de gouttelettes d'eau dans le capillaire à combustion ; lorsqu'on commence à faire passer le gaz en C, il faut d'abord avoir

soin d'abaisser le tube de niveau de façon que le niveau de son eau soit un peu plus haut que celui de A. Le passage du gaz de A en C, et son retour de C en A doivent être renouvelés jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de diminution de volume.

La *pipette à explosion de* Hempel ressemblait dans sa forme primitive à la pipette à absorption simple (voy. fig. 69), seulement dans le col de la boule *a*, par où s'effectue le passage dans le capillaire, étaient fixés par fusion deux fils de platine, qui intérieurement n'étaient distants l'un de l'autre que de quelques millimètres et qui extérieurement se terminaient chacun par une boucle. En outre, le tube reliant les deux boules était muni au-dessous de la boule *a* d'un robinet simple. A l'extrémité du capillaire était fixé par ligature avec un fil métallique un bout de tube souple capillaire. La pipette était rempli d'eau. Au lieu de la pipette à explosion remplie d'eau, il vaut mieux employer, comme on le fait main-

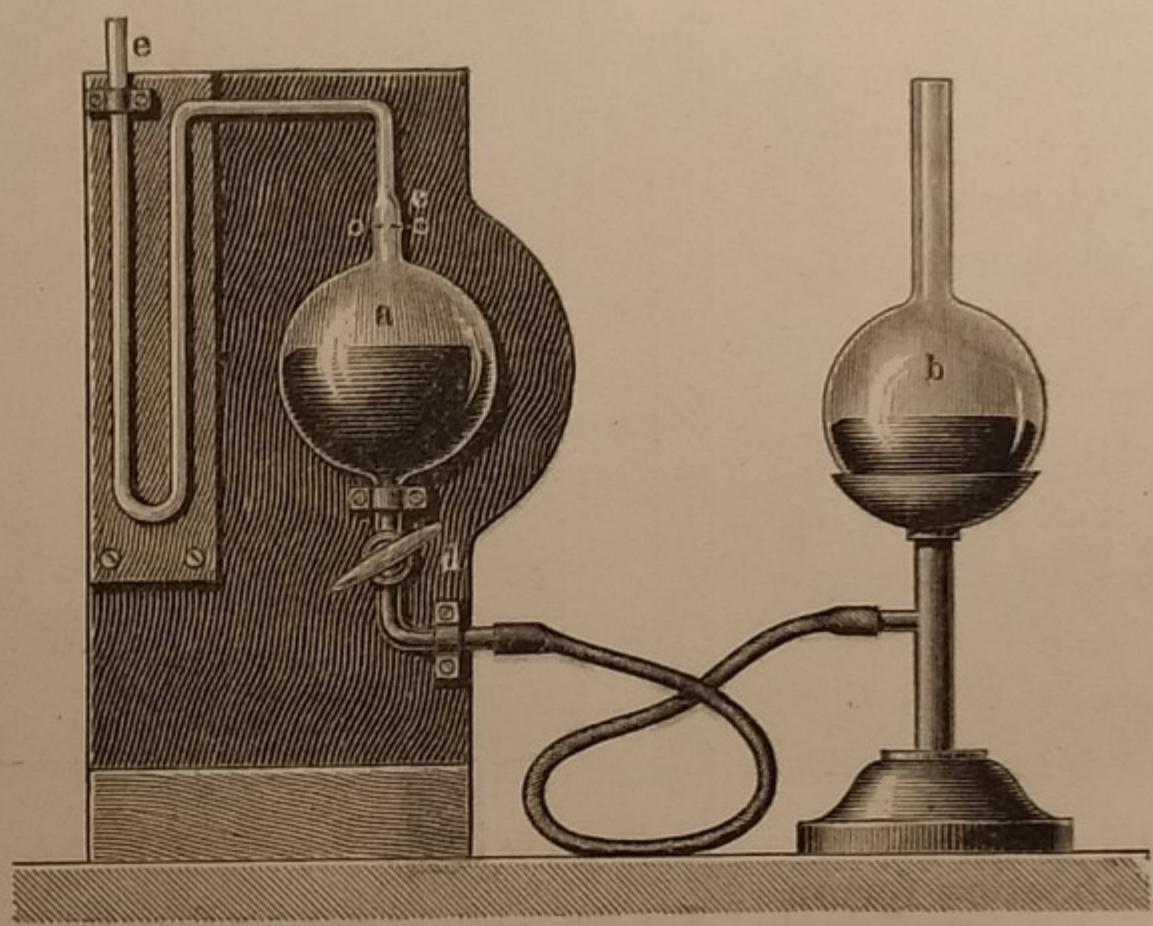

Fig. 70. — Pipette à explosion de Hempel.

tenant, une pipette remplie de mercure, afin d'éviter l'absorption d'acide carbonique qu'occasionne la forte pression résultant de l'explosion. Cette pipette se distingue de l'ancienne en ce que, comme le montre la figure 70, le tube de communication est coupé dans la courbure ; les deux boules *a* et *b* sont fixés sur des supports séparés et ils sont reliés entre eux au moyen d'un tuyau en caoutchouc à parois épaisses, long de 40 cm. Pour faire passer le gaz de la burette dans la pipette et inversement, on abaisse, ou on élève la boule *b*. Les boucles *c* des fils de platine et le robinet *d* qui se trouve au-dessous de la boule sont disposés exactement comme dans l'ancienne pipette à eau. Si maintenant on a fait passer dans la pipette à explosion, par l'intermédiaire du capillaire de communication, du tube mesureur de la burette de Hempel, le mélange gazeux à enflammer, on ferme *e* au moyen d'un fort robinet à pince, ainsi que le robinet *d*, on agite, on relie les boucles *c* des fils de platine avec les fils polaires d'un appareil d'induction et l'on fait fonctionner ce dernier, après quoi a lieu

l'explosion, sans aucun danger pour l'appareil fermé par le robinet à pince et le robinet *d*; après l'explosion, on ouvre le robinet *d* et l'on fait passer le résidu gazeux dans les appareils convenables pour la mesure ou pour l'absorption,

La pipette à explosion sert pour le dosage du méthane ou l'analyse de mélanges d'hydrogène et de méthane, ou d'hydrogène, de méthane et d'oxyde de carbone. On a déjà indiqué précédemment (pp. 141 et suiv.) la manière d'effectuer le calcul des différents éléments. Si le mélange à analyser ne contient pas suffisamment de méthane ou de gaz combustibles, pour qu'après l'addition d'air ou d'oxygène il soit explosible par lui-même, il faut y mélanger encore du gaz tonnant ou de l'hydrogène. Dans ce dernier cas, le mélange gazeux doit naturellement renfermer

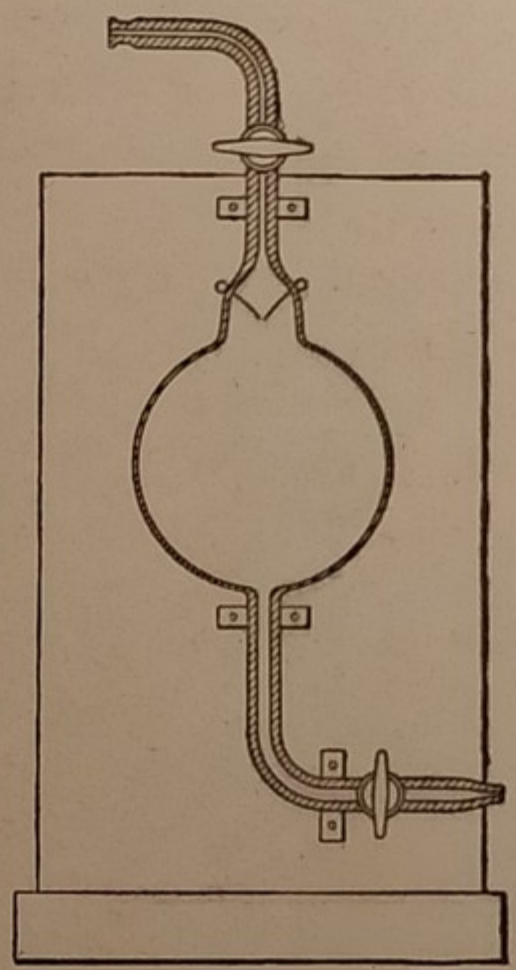

Fig. 71. — Pipette à explosion de Pfeiffer.

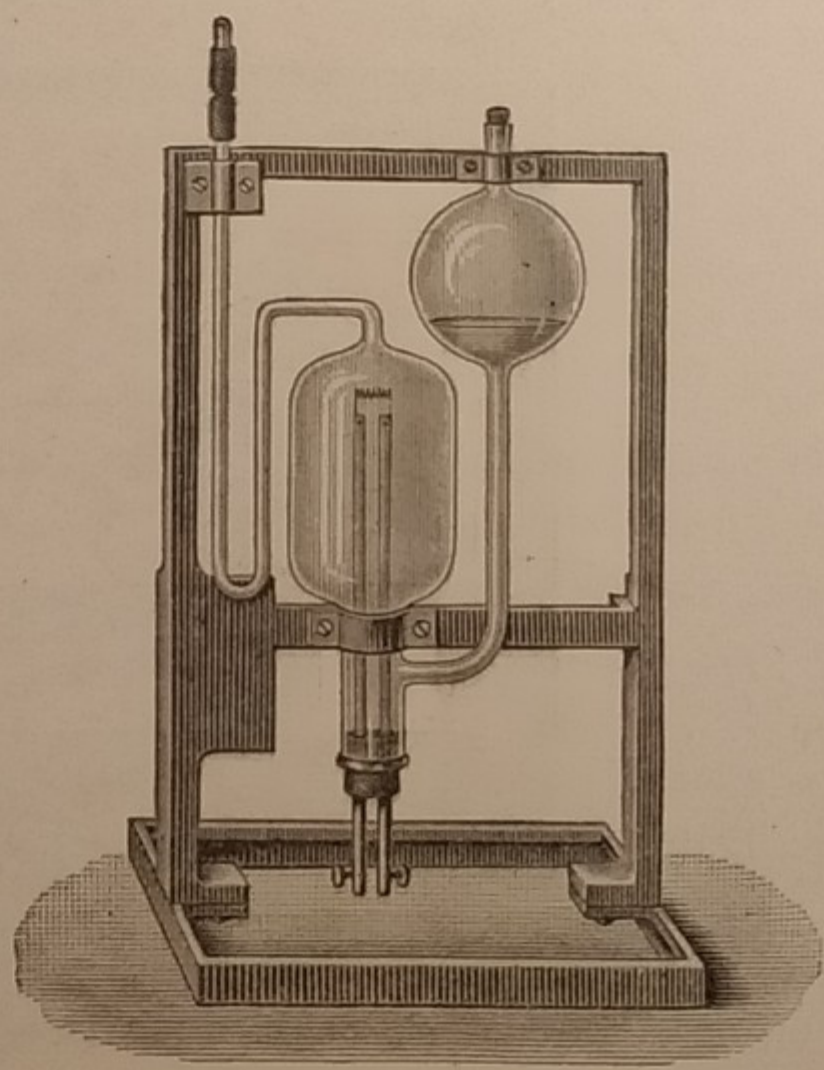

Fig. 72. — Pipette à combustion à eau avec spirale de platine.

assez d'oxygène, pour que l'hydrogène ajouté brûle aussi complètement. De la contraction totale, on doit alors retrancher tout d'abord la contraction résultant de la combustion de l'hydrogène ajouté et dont le volume a été mesuré, avant de pouvoir effectuer le calcul. On a construit pour le dégagement du gaz tonnant et de l'hydrogène des pipettes particulières, dont il sera question plus loin.

O. Pfeiffer [1] a construit une autre pipette à explosion analogue à celle d'Hempel et que l'auteur préfère à cette dernière. Comme le montre la figure 71, cette pipette a une forme plus trapue, un capillaire plus court à parois plus épaisses, elle est également en communication avec une boule de niveau contenant du mercure et elle est pourvue presque aux mêmes points que la pipette de Hempel de fils de platine et du robinet

[1] *Journ. für Gasbeleuchtung*, 1899, p. 209.

pour recevoir le choc en retour. Mais sur le capillaire est adopté un robinet qui, suivant l'opinion de l'auteur est très avantageux, parce qu'il évite la perte de l'analyse par suite de l'éclatement du tube souple capillaire lors de l'explosion. On peut aussi laisser ouvert le robinet inférieur lors de l'explosion et recevoir le choc avec la masse de mercure. Ce métal sert de liquide obturateur.

Pfeiffer [1] a aussi construit une *pipette à explosion à eau*, qui a exactement la même forme que celle qui est représentée par la figure 71, seulement il n'y a pas de vase de niveau, qui est remplacé par une deuxième boule, comme dans les pipettes de Hempel. Pour éviter les erreurs résultant de l'absorption d'acide carbonique par l'eau lors de l'ex-

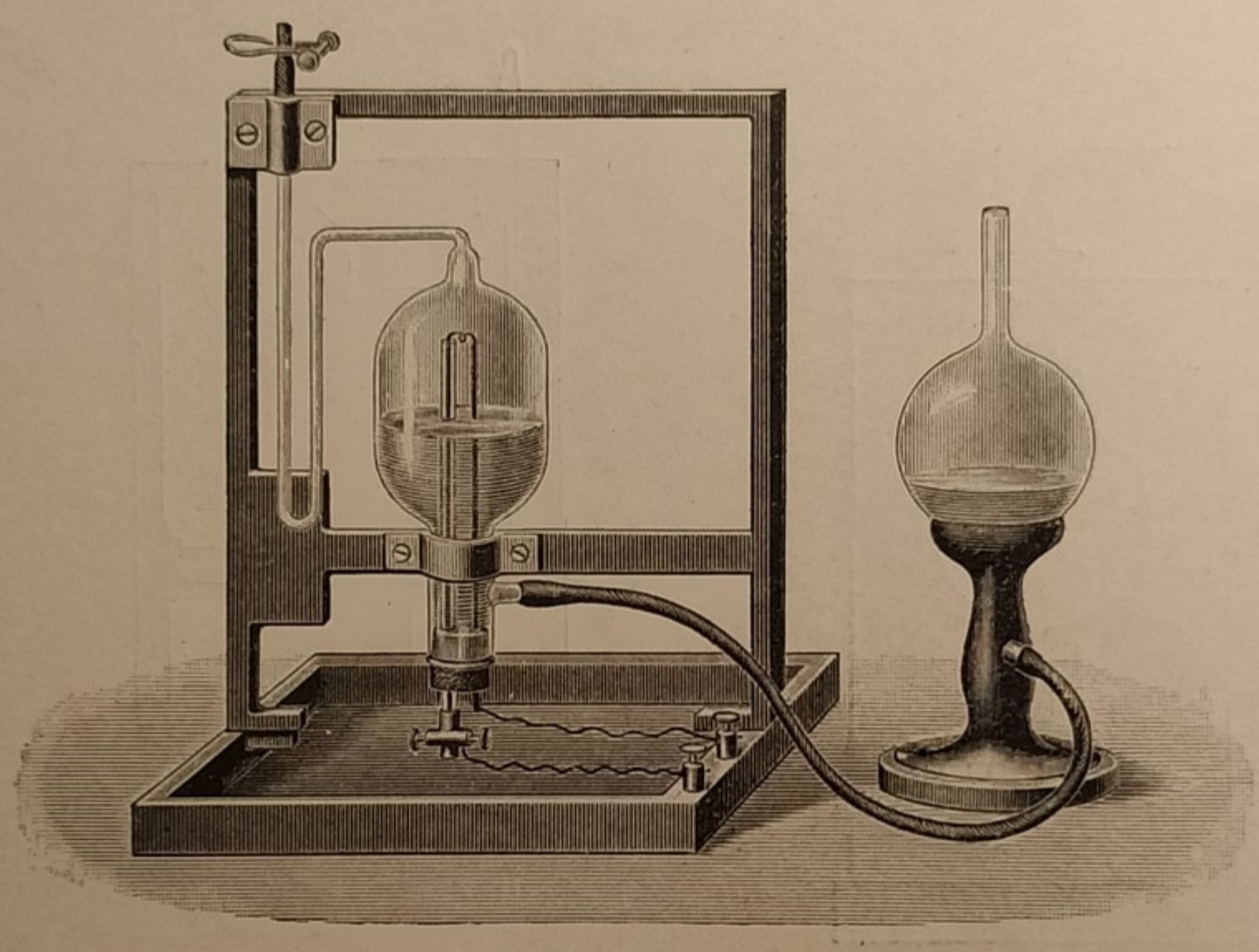

Fig. 73. — Pipette à combustion à mercure avec spirale de platine.

plosion, Pfeiffer choisit la capacité de la boule à explosion telle qu'elle soit juste assez grande pour contenir le mélange de gaz et d'air ; le mélange explosif est alors enfermé entre les deux robinets.

Un accumulateur ou deux éléments de Daniell ou de pile sèche suffisent pour actionner la bobine d'induction produisant l'étincelle.

La *pipette à combustion avec spirale de* Winkler a pour but d'effectuer le dosage du méthane, de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone *sans explosion*, ce à quoi on arrive avec une *spirale de platine incandescente*. On emploie une pipette de Hempel avec une tubulure, dans laquelle on place, au moyen d'un bouchon en caoutchouc percé de deux trous, deux tubes de verre, traversés par des fils de cuivre ou de fer, qui inférieurement sont fixés dans des pinces, mais communiquent supérieurement au moyen d'un

[1] *Chemiker-Zeitung*, 1904, p. 686.

fil de platine (0,35 mm.) enroulé en spirale. L'intervalle entre le tube de verre et le fil conducteur est rempli avec un mélange résineux. La spirale se trouve à environ 2-2,5 cm. de la convexité supérieure de la pipette. La figure 72 (p. 151) montre une semblable pipette à eau et la figure 73 (p. 152) une pipette à mercure du même genre. Pour porter la spirale au rouge, on fait communiquer les deux pinces avec une source de courant ni trop forte ni trop faible. Si le courant est trop faible, la combustion est incomplète, s'il est trop fort la spirale est portée au rouge blanc et brûle. C'est pour cela que ce qu'il y a de plus convenable c'est d'intercaler une résistance régulatrice, afin de pouvoir à volonté augmenter ou diminuer l'incandescence, et de chauffer au rouge clair. Deux accumulateurs montés en tension ou trois ou quatre piles à l'oxyde de cuivre sont dans ce cas très commodes pour la production du courant.

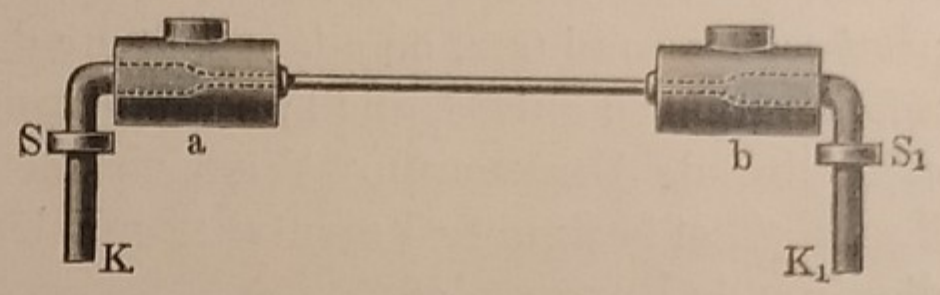

Fig. 74. — Capillaire en platine de Drehschmidt-Winkler.

Pour brûler le méthane et les autres gaz combustibles, on commence par ajouter la quantité d'air nécessaire, puis, à l'aide d'un capillaire, on fait communiquer la burette contenant le mélange gazeux avec la pipette à combustion complètement remplie d'eau, on ferme le courant et l'on fait pénétrer le gaz lentement dans la pipette. Lorsque, dans cette dernière, l'eau a été refoulée jusqu'à ce que la spirale de platine soit mise à nu, celle-ci est portée au rouge ou au rouge clair, et la combustion a lieu tranquillement en une minute environ et sans danger, si on fait arriver doucement le reste du gaz. Si au contraire on laisse entrer le gaz très rapidement ou si l'on ne ferme le courant qu'après que le gaz est entré, il peut se produire une vive explosion, qui chasse de la pipette le bouchon en caoutchouc avec les électrodes, ainsi que l'eau. La combustion achevée, on interrompt le courant, on laisse refroidir la pipette, dont la partie supérieure s'est un peu échauffée, on fait retourner le gaz dans la burette et l'on procède comme dans la méthode par explosion. Si l'on se sert dans ce cas de la pipette à mercure, on fait d'abord passer dans la pipette la quantité des gaz combustibles sans mélange d'air ou d'oxygène, on porte au rouge la spirale libre et pendant ce temps on refoule de la burette dans la pipette à combustion une quantité d'oxygène mesurée et

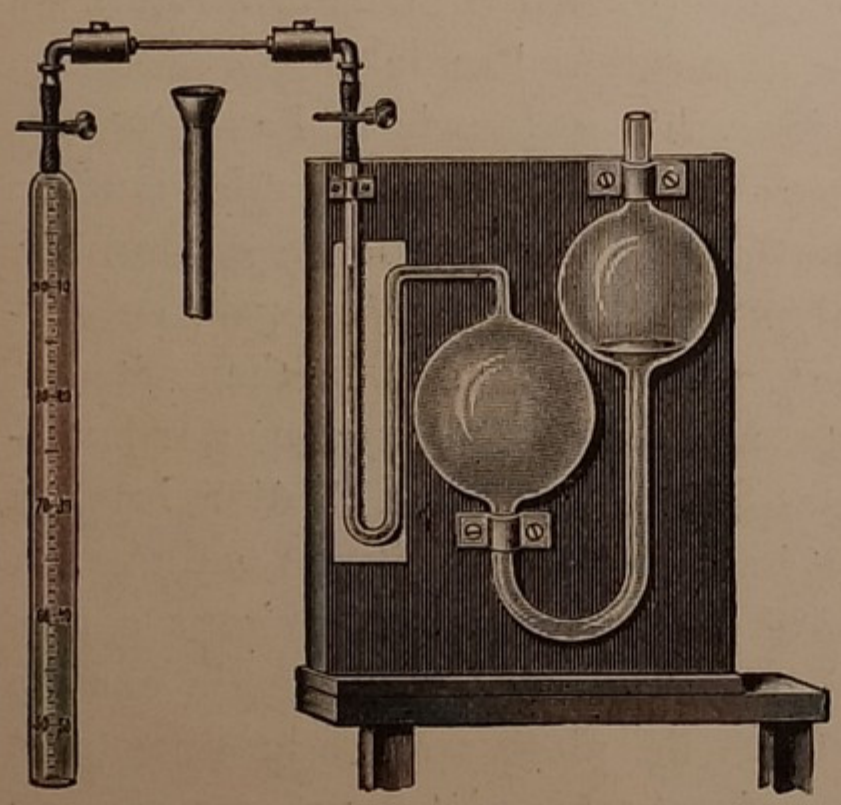
Fig. 75. — Appareil avec capillaire en platine de Drehschmidt-Winkler.

suffisante pour la combustion. Celle-ci est de cette façon conduite lentement et ne donne jamais lieu à une explosion.

Souvent aussi on brûle les gaz combustibles avec le *capillaire en platine*, qui est alors employé avec les appareils d'Hempel. Le capillaire en platine de Drehschmidt-Winkler, se compose d'un petit tube en platine sans soudure de 10 cm. de long, 2 mm. d'épaisseur et 0 mm. 7 de diamètre, qui est soudé à ses deux extrémités à des tubes de cuivre. Pour protéger les soudures, on adapte autour de celles-ci de petites caisses de réfrigération en cuivre, que l'on remplit d'eau pendant l'expérience. Le capillaire de Drehschmidt-Winkler est représenté isolément par la figure 74, et la figure 75 montre la manière dont il est chauffé à l'aide d'un bec de Bunsen plat.

Le tube de platine contient trois ou quatre fils minces du même métal qui en occupent toute la longueur, de sorte que la cavité du tube est presque complètement remplie. On empêche ainsi la production d'explosions lors du chauffage et l'on réduit au minimum l'espace nuisible du tube. Avant de se servir de ce dernier, il faut en essayer l'étanchéité. Si maintenant on a dosé par absorption l'acide carbonique, les hydrocarbures lourds et l'oxygène, on ajoute au résidu gazeux resté dans la burette ou à une partie de ce dernier, qui peut se composer d'oxyde de carbone, d'hydrogène, de méthane et d'azote, une quantité d'oxygène pur largement suffisante pour brûler les gaz combustibles, et on lit son volume. A l'aide de tuyaux en caoutchouc courts à parois épaisses, on intercale ensuite le tube de platine entre la burette et une pipette complètement remplie de mercure, de façon que ses extrémités touchent les tubes capillaires des deux appareils. Cela fait, on établit la communication entre la burette et la pipette, en donnant aux robinets la position convenable pour cela, et on chauffe le tube de platine à l'aide d'un brûleur de Bunsen. Afin de produire une large flamme, on munit ce dernier d'un ajutage en forme d'éventail, de façon que la partie moyenne du tube puisse être chauffée au rouge sur une longueur de 5 à 6 cm. Si l'on ne chauffe qu'au rouge sombre, on ne brûle que l'oxyde de carbone et l'hydrogène, tandis que le méthane reste presque inaltéré. C'est pour cela qu'il est absolument nécessaire de porter le tube au rouge clair. Si le chauffage est suffisant, il suffit de faire passer le gaz deux fois à travers le tube de platine, pour arriver à une combustion complète, même si le

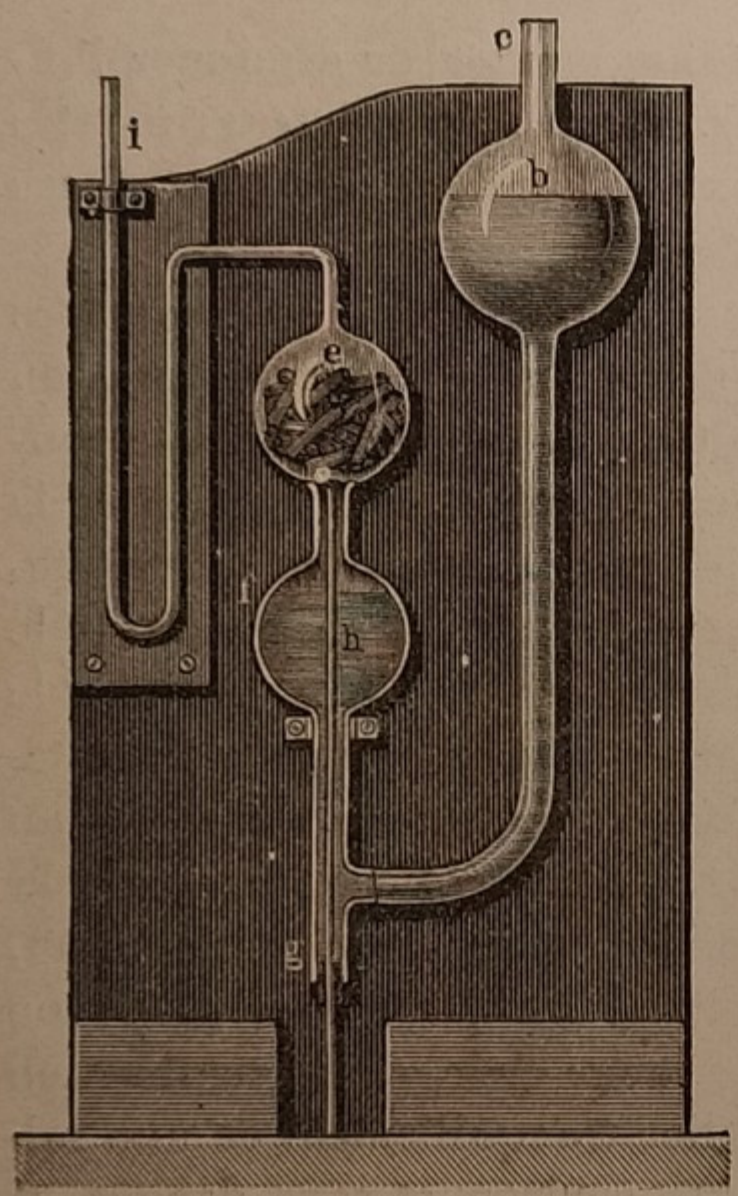

Fig. 76. — Pipette à hydrogène de Hempel.

gaz combustible se compose principalement ou exclusivement de méthane brûlant difficilement. Après la combustion, on lit sur la burette la diminution de volume, dans le résidu gazeux on détermine la teneur en acide carbonique et l'oxygène non consommé par absorption avec une lessive de potasse et du pyrogallol alcalin et l'on calcule, comme il a été indiqué à la page 142, la proportion des différents éléments.

Pipette à hydrogène. — Pour produire et conserver commodément l'hydrogène nécessaire pour les combustions, Hempel se sert de la pipette représentée par la figure 76. Dans la boule supérieure *e*, on introduit par *g* des morceaux de zinc et quelques rognures de platine. Une baguette de verre coiffée d'un morceau de caoutchouc introduite dans le tube *g* empêche la chute des morceaux de zinc. Par la boule *b*, on verse de l'acide sulfurique dilué (1 : 10). La pipette fonctionne alors comme un appareil de Kipp et est à tout instant prête à fournir de l'hydrogène.

Pipette à gaz tonnant. — Il existe plusieurs appareils pour la production du gaz tonnant. La pipette à gaz tonnant proposée par Drehschmidt est tout à fait commode. Dans une pipette à absorption tubulée de Hempel, on introduit par en bas deux électrodes en platine ou bien on les y fixe par fusion. Si maintenant on remplit la pipette d'acide sulfurique étendu (1 : 10) et si l'on envoie un courant d'au moins 2 volts de tension à travers les électrodes, il se dégage du gaz tonnant, qui peut être immédiatement recueilli. Mais comme lors de l'électrolyse il se forme toujours également un peu d'ozone, il est convenable de laisser le gaz exposé à la lumière pendant quelques heures. On peut naturellement se servir également d'électrodes en nickel et de lessive de potasse.

Application des appareils de Hempel à l'analyse des gaz des fumées, des gaz de chauffage et des gaz des moteurs (voy. fig. 65, p. 129). — Du tuyau en caoutchouc qui se trouve à l'extrémité supérieure de la burette *b*, on retire le capillaire F établissant la communication avec la pipette, puis avec la main droite on élève le tube de niveau, pendant qu'avec la main gauche on ouvre le robinet à pince *d* de la burette, en le maintenant ouvert jusqu'à ce que de l'eau s'écoule par *d*. Maintenant, on relie le tuyau en caoutchouc à l'extrémité supérieure de *b*, à l'aide d'un tube de verre, avec l'enceinte où doit être prélevé l'échantillon du gaz, on pose le tube de niveau sur le plancher et, ayant ouvert de nouveau le robinet à pince *d*, on laisse couler l'eau du tube mesureur *b*, jusqu'à ce qu'il ait été aspiré un peu plus de 100 cm³ de gaz. Le conduit établissant la communication entre la burette et l'enceinte où se trouve le gaz à essayer doit naturellement avoir été préalablement rempli avec ce dernier gaz. Si l'échantillon de gaz est contenu dans un des vases collecteurs décrits précédemment, on plonge le vase dans une grande éprouvette remplie d'eau, du tuyau en caoutchouc qui se trouve sous l'eau, on retire la baguette de verre que porte l'une des extrémités du tube, pendant que l'on place un robinet à pince sur le tuyau qui se trouve à l'autre extrémité, en retirant un peu la baguette de verre. Dans le tuyau en caoutchouc placé sur le tube mesureur *b*, on introduit un court tube capillaire recourbé en forme d'U

et ensuite on introduit aussi ce dernier dans le tuyau en caoutchouc que porte l'extrémité supérieure du tube collecteur ; après enlèvement de la baguette de verre on a préalablement pressé ce tuyau avec les doigts, afin d'en éliminer tout l'air qu'il contenait. On replace ensuite le robinet à pince ouvert sur le tube capillaire de verre du tube collecteur et l'on procède comme plus haut.

Lorsqu'il s'est écoulé 1 minute 1/2 ou 2 minutes après le remplissage de *b* avec l'échantillon de gaz (il faut après l'exécution d'une opération attendre aussi avant d'effectuer la mesure, afin que l'eau puisse s'écouler des parois de la burette), on comprime un peu le gaz en *b* en élevant le tube de niveau, de façon que l'eau monte en *b* un peu au-dessus du zéro, on pince ensuite avec deux doigts de la main gauche le tuyau de communication entre *b* et *a*, tout près de l'extrémité du tube mesureur *b* faisant saillie en dehors du pied, on abaisse de nouveau le tube de niveau et, écartant les doigts avec précaution, on laisse couler assez d'eau pour que le niveau en *b* coïncide exactement avec le zéro. Si on ouvre ensuite un instant le robinet à pince du tube mesureur, on a confiné exactement 100 cm³ de gaz sous la pression atmosphérique, ce dont on peut s'assurer en mettant à la même hauteur le niveau du liquide dans le tube mesureur *b* et le tube de niveau *a*. On procède ensuite à l'absorption des différents éléments du gaz.

Relativement à l'emploi des appareils de Hempel, il est à remarquer qu'en général on n'obtient des résultats exacts que lorsque les pipettes à absorption ont déjà servi plusieurs fois, parce qu'alors les agents absorbants sont saturés des éléments gazeux chimiquement ou mécaniquement faiblement absorbables. De même, il est convenable de saturer préalablement par le gaz à analyser l'eau obturatrice à employer pour la burette. Comme lors des lectures sur le tube mesureur, on peut encore évaluer 0 cm³ 05, les nombres obtenus par absorption directe, si l'on a opéré avec tant soit peu de soin, concordent à 0,05-0,10 o/o près. Les nombres trouvés lors de la combustion ou de l'explosion concordent également exactement à quelques dixièmes o/o près.

Dans tous les dosages des gaz entrant dans la composition de mélanges gazeux, la première opération doit toujours être l'élimination de l'acide carbonique.

Acide carbonique. — La pipette à potasse destinée à servir pour l'absorption doit être préparée pour l'emploi de façon que le liquide absorbant arrive dans le tube capillaire presque jusqu'au tuyau en caoutchouc, qui est fermé par un robinet à pince. La pipette est alors reliée au tube mesureur au moyen d'un tube capillaire en forme d'U. Lorsqu'on introduit ce dernier dans le tuyau en caoutchouc, on presse celui-ci préalablement avec les doigts, afin d'en éliminer l'air qu'il renferme et on pousse l'extrémité jusqu'à ce qu'il soit aussi près que possible du robinet à pince, on élève le tube de niveau, on ouvre d'abord le robinet à pince de la burette et ensuite celui de la pipette, on laisse monter l'eau en *b* jusqu'à ce qu'elle ait entièrement rempli le capillaire de communication, et

l'on ferme les deux robinets à pince. Pendant le remplissage il est bon de placer comme précédemment deux doigts de la main gauche sur le tuyau de communication entre le tube mesureur et le tube de niveau et de ne pincer en ce point que dès que l'eau s'est élevée à une hauteur suffisante, et ensuite de fermer les robinets à pince; de cette façon, l'opération peut être effectuée avec plus de sécurité. Après la fermeture des robinets à pince, on retire le capillaire de communication du tuyau en caoutchouc de la pipette; on saisit cette dernière avec la main et en lui imprimant un léger mouvement tournant (une vive agitation doit être évitée) on met le gaz en contact intime avec l'agent absorbant. Dans la plupart des cas, une agitation de 2 minutes est suffisante (avec la solution de protochlorure de cuivre 3 ou 4 minutes d'agitation sont nécessaires). L'absorption étant achevée, on remet la pipette en communication avec le tube mesureur au moyen du capillaire F, on pose le tube de niveau sur le plancher et, ouvrant avec précaution les robinets à pince, on aspire de nouveau le gaz dans le tube mesureur. Pendant ce temps, on dirige l'œil sur le capillaire de la pipette et l'on ferme son robinet à pince lorsque le réactif est retourné jusqu'à sa position primitive. Lorsqu'il en est ainsi, on ferme également le robinet à pince *d* du tube mesureur et, après avoir attendu 1 minute 1/2 ou 2 minutes et établi l'égalité de niveau des liquides dans les deux tubes de la burette, on procède à la lecture. Si au lieu de la pipette à gaz simple, on emploie une pipette tubulée remplie de petits rouleaux de fils de fer, il suffit en vue de l'absorption de faire passer une seule fois le gaz dans la pipette et de le ramener ensuite dans la burette.

Il arrive quelquefois qu'une petite quantité de lessive de potasse ou d'un autre réactif alcalin pénètre dans le tuyau en caoutchouc de la pipette. Ce dernier devient alors visqueux, ce qui empêche le tube capillaire d'y adhérer solidement. Il faut alors laver le tuyau avec de l'eau et un peu d'acide chlorhydrique dilué, le robinet à pince étant fermé.

S'il s'agit de l'analyse de *gaz de fumée* ou si dans d'autres gaz on ne doit doser que l'acide carbonique, l'oxygène et l'oxyde de carbone, on absorbe l'*acide carbonique* avec une lessive de potasse, puis on élimine l'*oxygène* avec le pyrogallol et ensuite l'oxyde de carbone avec le protochlorure de cuivre. L'ordre des absorptions est un peu modifié lorsque des hydrocarbures lourds et d'autres corps doivent être dosés.

Lorsqu'il s'agit de connaître autant que possible chacun des éléments en particulier, l'absorption du benzène suit celle de l'acide carbonique.

Benzène. — L'absorption a lieu avec la solution ammoniacale de nickel indiquée à la page 137.

Hydrocarbures lourds. — Les hydrocarbures lourds sont ensuite absorbés et éliminés au moyen d'acide sulfurique fumant ou d'eau de brome (p. 137). Mais dans les deux cas, il faut ensuite faire repasser encore les gaz retournant dans la burette dans une pipette à lessive, afin d'éliminer du mélange gazeux les vapeurs d'acide sulfurique ou de brome. Pour éliminer complètement les hydrocarbures lourds, il faut faire passer plusieurs fois le gaz dans la pipette.

L'*oxygène* est absorbé avec le pyrogallol dans la pipette à double absorption.

Oxyde de carbone. — Pour doser l'oxyde de carbone, on se sert également de la pipette à absorption double. Après l'absorption au moyen d'une solution alcaline de cuivre, on relie cette pipette au moyen d'un capillaire de communication avec une autre pipette simple contenant de l'acide sulfurique étendu, on fait passer le gaz dans celle-ci, on agite et on ramène le résidu gazeux dans le tube mesureur.

Les gaz qui restent encore, l'*hydrogène* et le *méthane*, peuvent maintenant être brûlés ensemble par explosion ou avec la spirale ou le capillaire en platine, ou bien on dose d'*abord*, par combustion sur de l'amiante palladié, l'*hydrogène* et *ensuite* le *méthane*.

Hydrogène. — Au résidu gazeux resté dans le tube mesureur qui lors de l'analyse de gaz de gazogènes, de gaz de hauts fourneaux, etc., forme un volume de 70 cm³ en nombre rond, on ajoute, en l'aspirant, de l'air presque jusqu'au zéro, on en note la quantité, puis on relie le tube mesureur avec le capillaire de communication de la pipette à combustion (fig. 69), on chauffe le fil d'amiante palladié et l'on envoie plusieurs fois le mélange gazeux dans le capillaire. Le calcul de la teneur en hydrogène est effectué avec la contraction, comme il a été indiqué à la page 142. Lors de l'analyse de gaz à l'eau, si l'on procède comme il est indiqué, la quantité d'air, c'est-à-dire de l'oxygène qui y est contenu, ne suffirait pas pour la combustion ; dans ce cas, si l'on veut analyser le résidu gazeux tout entier, on emploie de l'oxygène pour la combustion, ou, ce qui a lieu beaucoup plus fréquemment, on refoule le reste du gaz dans la pipette et on ne se sert pour la combustion que d'une partie du résidu gazeux (environ 25 cm³), dont on porte ensuite, avec de l'air, le volume à 100 cm³.

Méthane. — Lors de l'analyse de gaz de gazogènes, on fait passer dans la pipette à explosion le résidu gazeux provenant de la combustion de l'hydrogène, après avoir enlevé auparavant, par absorption avec une lessive de potasse, les faibles restes d'oxyde de carbone qui peuvent exister et qui ont été brûlés en même temps que l'hydrogène. Avec de faibles quantités de méthane, comme en contient le gaz de gazogène, l'oxygène introduit en vue de brûler l'hydrogène est suffisant pour produire la combustion de cet hydrocarbure. Maintenant, de la pipette à gaz tonnant, on prélève 25-30 cm³ de ce gaz, qu'on n'a besoin de ne mesurer qu'approximativement, on le fait passer dans la pipette à explosion, on agite et on fait jaillir l'étincelle. Après l'explosion, on aspire de nouveau le résidu gazeux dans la burette et, avec la contraction ou d'après l'absorption de l'acide carbonique, on calcule comme il est indiqué à la page 142, la petite quantité de méthane présente. Si le mélange gazeux renfermait de grandes quantités de méthane (gaz de fours à coke, gaz d'éclairage), on devrait pour la combustion de tout le méthane ajouter de grandes quantités d'air, de façon que le résidu restant dans la pipette à explosion s'éleve à plus de 100 cm³. C'est pour cela que pratiquement on préfère dans ce cas n'en

faire exploser qu'une partie, 20 cm³ par exemple, après mélange d'air et de gaz tonnant.

Lorsqu'on emploie la pipette à explosion de HEMPEL, il ne faut pas oublier, lors du remplissage, que le capillaire de la pipette doit aussi être rempli d'eau, afin que la pression résultant de l'explosion n'aille pas jusqu'au tuyau en caoutchouc.

L'explosion directe et *simultanée* de l'*oxyde de carbone*, de l'*hydrogène* et du *méthane*, qui est plus simple et plus rapide, ainsi que SCHMIDT[1] l'a encore montré récemment, est tout aussi sûre que le dosage *successif* comme il vient d'être dit des derniers éléments gazeux ; elle est pratiquée aussi souvent que le dosage de ces éléments l'un après l'autre. Si, par exemple, un gaz naturel, un gaz de four à coke, un gaz d'éclairage, etc., ne contiennent que de petites quantités d'oxyde de carbone, on peut après l'absorption de l'acide carbonique, des hydrocarbures lourds, de l'oxygène, absorber aussi l'oxyde de carbone et l'on n'a plus alors à brûler dans le mélange gazeux que l'hydrogène et le méthane. Mais s'il y a de grandes quantités d'oxyde de carbone, comme dans le gaz de gazogènes et le gaz à l'eau, il reste en tout cas de petites quantités d'oxyde de carbone inabsorbées et lors de la combustion fractionnée de l'hydrogène elles brûlent en même temps que ce dernier. D'un autre côté, si l'on n'opère pas avec tout le soin nécessaire (si, par exemple, on chauffe trop fortement le fil de palladium) de petites quantités de méthane brûlent aussi en même temps. C'est pour cela qu'il doit sembler plus simple de brûler *ensemble* dès le début les trois gaz du résidu et de déterminer chaque élément par le calcul. Mais il faut considérer que lors de l'emploi du résidu gazeux 100 parties de gaz de gazogènes exigent pour la combustion environ 120 parties d'air, que 100 parties de gaz mixte en exigent 150 et que pour 100 parties de gaz à l'eau il en faut environ 350 parties ; par suite de cela, on ne peut guère, avec les appareils de HEMPEL, employer pour l'explosion plus de 30-40 cm³ de résidu gazeux avec le gaz de gazogènes et le gaz mixte, ou plus de 20-25 cm³ avec le gaz à l'eau, le gaz des fours à coke et le gaz d'éclairage, si l'on se sert d'air pour la combustion. Le calcul est effectué, comme il a été indiqué page 142, avec la contraction de l'acide carbonique de combustion formé. On donnera encore ultérieurement l'exemple d'un mode de travail plus exact.

L'*azote* reste dans tous les cas comme *résidu gazeux* ; la détermination de sa quantité dans les mélanges gazeux, après la combustion avec addition d'air, a été déjà indiquée p. 142.

Burette de Bunte. — Outre les appareils de HEMPEL, on emploie aussi fréquemment dans le laboratoire la burette de BUNTE. Contrairement à ce qui a lieu avec les appareils de HEMPEL, la mesure et l'absorption sont ici effectuées dans le *même* vase. La burette de BUNTE (fig. 77) porte supérieurement un entonnoir *t* ; le corps de la burette est maintenant généralement entièrement cylindrique, tandis qu'autrefois il était

[1] *Journ. für Gasbeleuchtung*, 1900, p. 231.

souvent muni à son extrémité supérieure d'un renflement contenant environ 40 cm³. Entre l'entonnoir *t* et la burette se trouve un robinet à trois voies *a*, et à l'extrémité inférieure il y a un robinet ordinaire *b*. La burette contient environ 110 cm³, et elle est graduée par 0 cm³ 2. Elle est généralement protégée contre les variations de température par une enveloppe d'eau ; elle est fixée à un support en fer à l'aide d'une pince à ressort facile à ouvrir. L'entonnoir *t* porte un repère à 25 cm³. Le tube qui se trouve entre *t* et A est un capillaire ; le canal du robinet *a* est également capillaire. Si l'on verse de l'eau dans l'entonnoir jusqu'au repère et si le gaz enfermé dans la burette se trouvait sous un excès de pression, celui-ci, le robinet *a* étant tourné convenablement, se dégage dans l'atmosphère par *a* et *t*, jusqu'à ce que la pression du gaz à l'intérieur soit égale à la pression atmosphérique plus la colonne d'eau contenue dans l'entonnoir.

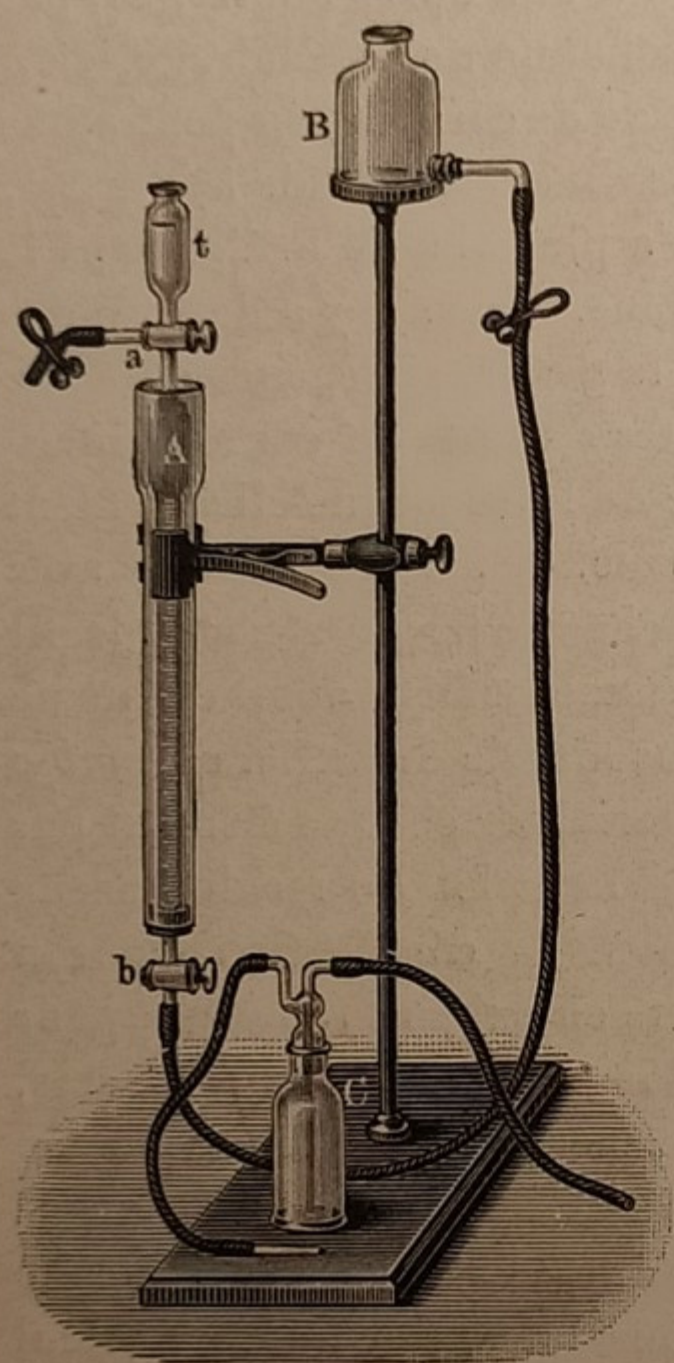

Fig. 77. — Burette de Bunte.

La burette se manipule de la façon suivante : on la remplit d'abord avec de l'eau, en reliant son extrémité inférieure au-dessous du robinet *b* avec le tuyau en caoutchouc communiquant avec le flacon à eau B placé à un niveau plus élevé et laissant couler l'eau, jusqu'à ce que celle-ci sorte par *a* et qu'après avoir fermé ce dernier elle arrive jusqu'au repère dans l'entonnoir *t*. On ferme ensuite *b* et l'on retire le tuyau en caoutchouc établissant la communication avec B. Si maintenant on relie le robinet *a* communiquant avec A par son canal longitudinal avec le tuyau d'aspiration conduisant dans l'enceinte où doit être prélevé le gaz à analyser, ce tuyau ayant été préalablement rempli avec le gaz, et si on ouvre le robinet *b*, l'eau s'écoule de la burette et celle-ci se remplit de gaz. Lo rsque le remplissage est arrivé jusqu'à 5 cm³ environ au-dessus du zéro, on ferme *b*, ainsi que le robinet à pince de *a*. Pour amener le volume du gaz au point zéro (ou à 100 cm³), on se sert du flacon à aspiration et à refoulement C, qui est en partie rempli d'eau et dont la disposition est facile à comprendre par le simple examen de la figure. On souffle dans le flacon par l'un des tuyaux en caoutchouc, jusqu'à ce que l'eau coule par l'autre tuyau, et pendant que l'eau sort sans discontinuer l'on adapte celui-ci sur la pointe de la burette en *b*, en laissant sortir l'eau sans interruption, afin d'éloigner les bulles d'air. Après avoir ainsi disposé le flacon C, on ouvre le robinet *b* et on souffle jusqu'à ce que l'eau se soit élevée dans la burettte un peu au-dessus du zéro, on ferme ensuite *b* et on retire le flacon C. En

ouvrant avec précaution le robinet *b*, on peut faire descendre l'eau exactement jusqu'au point zéro. Le gaz se trouve encore maintenant dans la burette sous un excès de pression, que l'on fait disparaître en mettant en communication, par rotation de *a*, la burette avec l'entonnoir *t*. Le remplissage de la burette peut également être effectué à l'aide d'un aspirateur, que l'on fait communiquer avec la pointe de la burette qui se trouve au-dessous de *b* et qu'on laisse agir jusqu'à ce que tout l'air soit éliminé ; on ferme ensuite *b* et *a* et pour la mise au zéro on procède comme plus haut.

Pour absorber les différents éléments gazeux, on introduit, à la place de l'eau qui se trouve dans la burette, les agents absorbants convenables. Après avoir fermé *a* et ouvert *b*, on aspire, à l'aide du flacon C, l'eau presque jusqu'au robinet *b* et l'on ferme celui-ci. Après avoir enlevé C, on plonge la pointe de la burette dans une petite capsule contenant l'agent absorbant nécessaire. Si l'on ouvre *b*, il pénètre de ce dernier un volume correspondant à l'eau absorbée. On ferme *b*, on saisit la burette par l'entonnoir *t*, dont on ferme l'orifice avec le creux de la main, on retire la burette de la pince et la tenant horizontalement on lui imprime un mouvement de va et vient suivant sa longueur, afin de mettre le réactif en contact intime avec le gaz. (Il faut éviter de saisir avec la main la partie calibrée de la burette, afin que la température de son contenu gazeux ne varie pas.) Lorsque l'absorption semble terminée, on plonge encore la pointe de la burette dans la capsule contenant le réactif, dont, après ouverture de *b*, il pénètre une nouvelle portion dans la burette, par suite de la diminution du volume du gaz. On agite vigoureusement et on recommence encore une fois, si c'est nécessaire. L'absorption étant achevée, on procède à la lecture, après avoir préalablement laissé couler dans la burette de l'eau de l'entonnoir *t*, ce qui ramène la pression au point exact, en même temps que cela produit un lavage des parois; avant la lecture, il faut remplir de nouveau l'entonnoir jusqu'au repère. On peut ensuite éliminer complètement le réactif de la burette en ouvrant les robinets *a* et *b* et faisant couler de l'eau par *t*, jusqu'à ce que celle-ci sorte pure de la pointe de burette. Il est convenable de faire maintenant une seconde lecture.

L'ordre à suivre pour le dosage des différents gaz est le même qu'avec les appareils de Hempel. Dans les *analyses des gaz des fumées*, on aspire donc, après l'absorption de l'acide carbonique, une partie de la lessive de potasse restée dans la burette, on y fait pénétrer une solution *aqueuse* d'acide pyrogallique, afin d'éliminer l'oxygène et on procède comme il vient d'être dit. Avant l'absorption de l'oxyde de carbone, le liquide alcalin doit, par plusieurs lavages, être éliminé complètement de la burette. L'absorption est ensuite effectuée, de la façon décrite plus haut, à l'aide d'une solution chlorhydrique de photochlorure de cuivre. Lorsque la majeure partie du gaz est absorbée, on aspire presque complètement le liquide absorbant et on élimine les derniers restes de l'oxyde de carbone avec de la solution fraîche de protochlorure de cuivre. Pour

l'élimination de celle-ci, on se sert d'abord d'une eau de lavage contenant de l'acide chlorhydrique, afin d'éviter la séparation de protochlorure de cuivre solide. S'il s'agit de l'analyse de gaz de gazogènes ou notamment de gaz d'éclairage, de gaz de fours à coke, dans lesquels on doit absorber des hydrocarbures lourds, la burette de Bunte peut également être employée. L'ordre des absorptions est alors le même que celui qui a été indiqué pour les appareils de Hempel (voyez p. 157). Pour l'absorption des hydrocarbures lourds, le mieux est d'employer de l'eau de brome saturée. Si l'on doit aussi doser l'hydrogène et le méthane, on mélange une partie des gaz combustibles avec l'air nécessaire, et pour le dosage du méthane, on brûle le mélange avec le fil de palladium dans un capillaire en verre, que dans ce cas on intercale entre deux burettes de Bunte ou une burette de Bunte et une pipette de Hempel. La combustion du méthane a alors lieu par explosion soit dans une burette à explosion de Bunte (c'est une burette de Bunte dans le col de laquelle sont fixés par fusion deux fils de platine) ou dans une burette à explosion de Hempel. Nous n'entrerons pas ici dans dans de plus longs détails relativement aux différentes manipulations parce qu'elles seront toutes décrites d'une manière complète dans le chapitre traitant du « Gaz d'éclairage ».

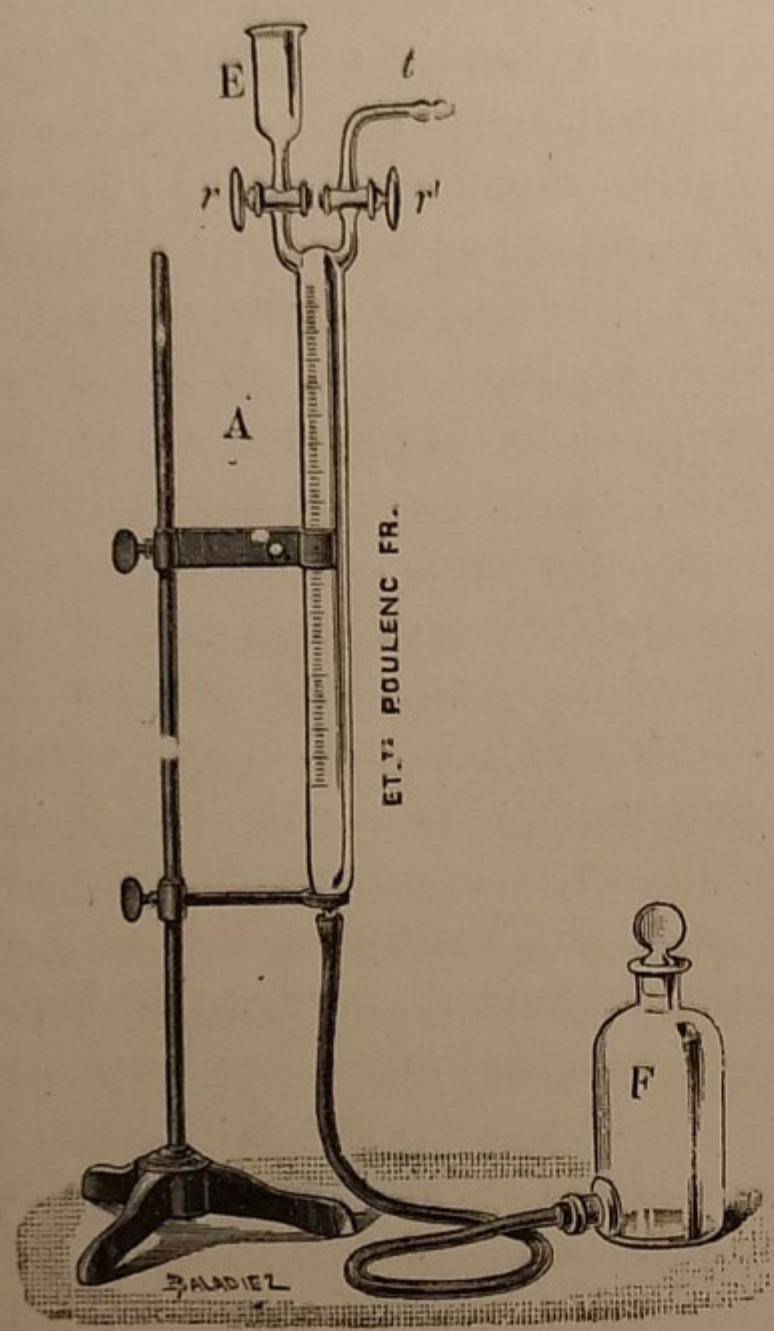

Fig. 78. — Burette de Villot.

La burette de Bunte a le grave inconvénient d'occasionner une grande consommation de liquides absorbants, et en outre les fréquents lavages que nécessite la burette sont très gênants et très ennuyeux. A la suite d'un long usage, le robinet *b*, qui est toujours en contact avec la lessive caustique, perd son étanchéité ou adhère fortement. Le travail avec les appareils de Hempel est incontestablement plus simple.

[**Burette de Villot.** — Cet appareil peut être employé avec avantage pour l'analyse rapide d'un mélange gazeux, contenant de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'oxygène et de l'azote (gaz des fumées). Il se compose d'un tube mesureur A (fig. 78) gradué de haut en bas en centimètres cubes, d'un flacon de pression F avec tubulure à sa partie inférieure et de deux tuyaux en caoutchouc, dont l'un sert pour réunir la partie inférieure effilée de A avec le flacon F et l'autre qui s'adapte sur la tubulure *t* du mesureur, pour prendre le gaz à sa source et l'introduire en A. Au-dessous de l'entonnoir E, servant à l'introduction du réactif

absorbant et de la tubulure t, se trouvent deux robinets r et r'.

Pour faire une expérience, on commence par introduire dans l'appareil le mélange gazeux à analyser. A cet effet, on ouvre les robinets r et r', on met de l'eau dans le flacon F et on l'élève avec la main à une hauteur suffisante pour que l'eau qu'il renferme remplisse le mesureur A ; quand le liquide a dépassé le robinet r, on ferme celui-ci et on fait de même avec r', lorsque le tube t est plein jusqu'au bout. On repose alors F sur la table. Si le gaz à analyser est à une pression supérieure à celle de l'atmosphère, on relie à l'extrémité de t le tuyau en caoutchouc qui a été mis en rapport avec l'enceinte où se trouve le gaz qu'il s'agit d'analyser, puis on ouvre r' et le gaz pénètre alors dans le mesureur en refoulant l'eau en F. On arrête l'entrée du gaz en fermant r', sans s'astreindre à un volume déterminé. Si le gaz est à une pression inférieure à celle de l'atmosphère, pour le faire pénétrer en A, il suffit, après avoir relié le tuyau en caoutchouc à la tubulure t, d'abaisser le flacon F ; l'eau de A descend alors dans ce dernier et est remplacée par le gaz. Pour que celui-ci soit pur, c'est-à-dire ne contienne pas l'air du tuyau en caoutchouc, on fait plusieurs aspirations successives, en chassant le gaz chaque fois par le robinet r.

On procède maintenant à l'analyse, mais après avoir mesuré sous la pression atmosphérique le volume du gaz introduit et dans ce but on agite d'abord la burette détachée de son support, de façon que le gaz, en contact intime avec l'eau de F, prenne sa température, on établit ensuite l'égalité de niveau de l'eau en F et en A, puis on lit la graduation correspondante. Cela fait, on absorbe successivement l'acide carbonique au moyen d'une lessive de potasse, l'oxygène par le pyrogallate de potasse et l'oxyde de carbone avec du protochlorure de cuivre ammoniacal. L'azote est trouvé par différence].

Appareil de H. Drehschmidt pour l'analyse des gaz[1]. — Cet appareil (fig. 79) est composé d'un tube mesureur (burette) B et d'un tube compensateur C ; ce dernier sert pour compenser rapidement les variations de température et de pression qui se produisent pendant le travail et peuvent influencer les mesures. Le mercure sert de liquide obturateur. N est le vase à niveau du tube mesureur B. Ce dernier est relié, au moyen d'un manomètre différentiel M, au tube compensateur C, dans lequel se trouve un volume d'air comprimé. Le manomètre M se compose d'un tube de verre gradué d'environ 1 mm. de diamètre intérieur et légèrement courbé par en bas ; il contient un filet liquide long de 3 à 4 mm., formé d'acide sulfurique concentré coloré ou de pétrole lourd également coloré. Le tube mesureur et le tube compensateur se trouvent dans une enveloppe d'eau commune, de sorte que les variations de température se font sentir de la même manière sur les deux tubes. Si, par conséquent, lors des mesures ultérieures, on établit le niveau du mercure dans le tube mesureur de façon que le filet liquide du manomètre reprenne la position qu'il occupait au début, les modifications dues à la pression et à la tem-

[1] *Berichte*, XXI, 3242 (1888).

pérature sont éliminées. Le robinet *b* qui se trouve à la partie supérieure de la burette B a son canal disposé comme le montre la figure et il permet la communication de la burette avec les deux tubes capillaires latéraux, dont l'un conduit au manomètre différentiel M, tandis que l'autre peut, au moyen d'un tuyau en caoutchouc, être relié à une pipette. Le tube compensateur C est muni supérieurement du robinet *a*. qui possède outre un canal en quart de cercle, un autre canal longitudinal percé dans l'axe de

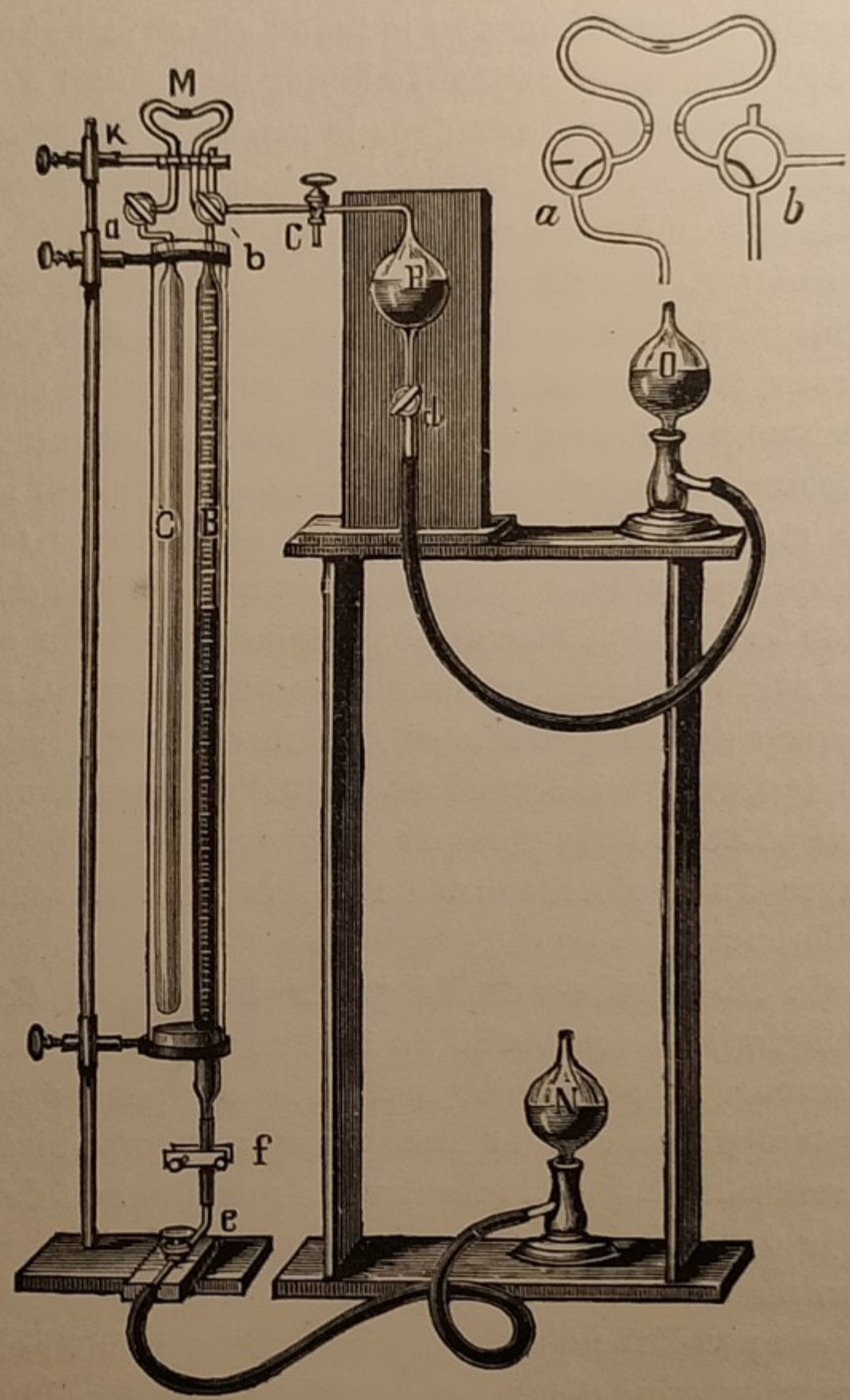

Fig. 79. — Appareil de H. Drehschmidt.

sa clé. Suivant la position de ce robinet, C communique avec M ou avec l'air extérieur ou au contraire ces deux communications sont fermées. La burette est munie d'une graduation en millimètres longue de 600 mm. Le tuyau souple établissant la communication avec la boule de niveau N porte une pince à vis *f* et conduit à un robinet intermédiaire *e*.

Pour effectuer les absorptions, le gaz mesuré dans la burette est refoulé dans des pipettes particulières. Les pipettes de Drehschmidt diffèrent un peu dans la forme de celles de Hempel. La boule-pipette P est

pourvue supérieurement d'un capillaire avec robinet capillaire à trois voies *c* et elle se termine inférieurement par un large tube de verre avec robinet simple, qui au moyen d'un tuyau en caoutchouc est relié à la boule de niveau O. La pipette est remplie de mercure. En abaissant O, on peut facilement et rapidement y introduire par la queue du robinet *c* une quantité déterminée de réactif. De même, on peut aussi en retirer facilement le réactif. Seulement avec la pipette destinée à l'acide sulfurique fumant, qui en est complètement remplie, O est relié avec P au moyen d'un tube de verre. On rend le travail plus facile en employant pour chaque agent absorbant une pipette particulière.

Pour faire une analyse, on aspire le gaz dans la burette jusqu'au-dessus de la fin de la graduation, en établissant la communication avec son ajutage supérieur de droite, par rotation du robinet *b*. En élevant la boule de niveau N, on laisse de nouveau monter le mercure jusque dans le voisinage du trait de graduation 600, on ferme le robinet *e*, on agite l'eau enveloppant C et B et on fait disparaître l'excès de pression du gaz en ouvrant pendant quelques instants le robinet *b*. On presse alors, à l'aide de la pince à vis *f*, le tuyau en caoutchouc, jusqu'à ce que le mercure se soit élevé exactement jusqu'au trait 600. Afin de faire disparaître le léger excès de pression qui existe encore, on fait communiquer la burette avec l'air pendant un instant et on la met ensuite en communication avec le manomètre M, en tournant convenablement le robinet *b*. On fait la même chose avec le tube compensateur C, qui a été mis préalablement en communication avec l'air extérieur. Le filet liquide prend maintenant en M une position déterminée à laquelle il devra être ramené dans toutes les mesures ultérieures. Il est long de 5 mm. environ et il est convenable, notamment lorsqu'on ne fait que commencer à travailler avec l'appareil, qu'il consiste en acide sulfurique coloré modérément concentré ; plus tard et lorsqu'il s'agit de mesures très exactes, on peut employer aussi à la place de l'acide sulfurique du pétrole lourd.

Pour procéder à une absorption, on relie la burette avec une pipette, au moyen d'un bout de tuyau en caoutchouc, de façon que les deux extrémités des ajutages de *b* et de *c* se touchent, et l'on donne au robinet *c* une position telle que la boule-pipette, contenant quelques centimètres cubes de réactif et remplie jusqu'au robinet, soit fermée. Si maintenant on ouvre le robinet *d* et également le robinet *c* du côté de la burette, le filet liquide contenu dans le tube capillaire se déplace de quelques centimètres et reste ensuite immobile, si la communication est fermée exactement. Pour faire passer le gaz dans la pipette, on tourne d'abord le robinet de façon que le tube compensateur et le manomètre ne communiquent ni entre eux, ni avec l'air extérieur, on n'établit la communication que de la burette vers la pipette et on chasse le gaz dans celle-ci en élevant la boule de niveau N. On laisse alors le mercure monter exactement jusqu'au robinet *b*, ce à quoi on arrive, en se servant de la pince à vis *f*, après avoir fermé *c*. Si le gaz à absorber ne l'est que lentement, comme par exemple, de grandes quantités d'oxygène, on ferme la pipette au

moyen du robinet *c*, on retire le tuyau en caoutchouc, on agite vigoureusement et on rétablit ensuite la communication avec la burette. Avec les gaz facilement absorbables, comme l'oxyde de carbone, cela n'est pas nécessaire, parce que la pipette reliée avec le tuyau en caoutchouc est encore assez mobile pour qu'on puisse la tenir un peu obliquement et faire mouvoir le réactif en secouant doucement la pipette.

L'absorption achevée, on ouvre le robinet *e* et l'on réaspire le résidu gazeux dans la burette. Lorsque le réactif est monté presque jusqu'au tube capillaire de la pipette, on ferme le robinet *d*, de façon que l'ascension ne puisse plus avoir lieu que très lentement et on le ferme complètement lorsque le réactif est arrivé au robinet *c*. Maintenant, on élève la boule de niveau N à une hauteur suffisante pour que le niveau de son mercure soit à la même hauteur que celui de la burette, et l'on ferme le robinet *e*. Si maintenant on établit la communication entre la burette et le manomètre M, le filet liquide de ce dernier se déplace à droite ou à gauche. Au moyen de la pince à vis *f*, on ramène le filet liquide à la position qu'il occupait primitivement et ensuite on met également le tube compensateur et le manomètre en communication.

Lors de l'analyse de mélanges gazeux, il reste ordinairement, après l'élimination des éléments facilement absorbables, un résidu qui se compose d'oxyde de carbone, d'hydrogène, de méthane et d'azote. Dans les analyses techniques de gaz, on dose encore l'oxyde de carbone par absorption au moyen de la solution de protochlorure de cuivre, mais ce dosage, à cause du peu de stabilité de la combinaison de l'oxyde de carbone, n'est pas très exact. On trouve l'hydrogène par combustion au moyen d'air, ajouté en excès dans un capillaire avec amiante palladié. Si lors de ce dosage il y a beaucoup d'hydrogène, ou si l'oxygène nécessaire pour la combustion n'est pas suffisamment dilué d'azote ou si le capillaire est chauffé trop fortement, il brûle fréquemment en même temps une petite quantité de méthane. Le méthane est généralement dosé d'après la méthode par explosion. Comme alors on ne peut jamais employer pour l'analyse qu'un petit volume du gaz combustible, les erreurs d'observation inévitables influencent d'une façon très sensible les résultats de l'analyse. En outre, on doit aussi connaître d'avance approximativement la composition du gaz, pour choisir d'après cela les proportions convenables pour l'explosion.

Dans l'analyse exacte des gaz sur le mercure, les trois gaz nommés plus haut ne sont dosés que par explosion. Drehschmidt emploie pour la combustion avec son appareil le capillaire en platine (p. 153). Après avoir dosé par absorption l'acide carbonique, les hydrocarbures lourds et l'oxygène, au résidu gazeux resté dans la burette ou à une partie de celui-ci, résidu qui peut se composer d'oxyde de carbone, d'hydrogène, de méthane et d'azote, on ajoute une quantité d'oxygène pur telle qu'elle soit largement suffisante pour brûler les gaz combustibles, et on lit son volume. On intercale ensuite le tube de platine, à l'aide de bouts de tuyaux en caoutchouc à parois épaisses, entre la burette et une pipette entièrement

remplie de mercure, de façon que ce tube arrive au contact des capillaires des deux appareils. En tournant ensuite convenablement les robinets, on établit la communication entre la burette et la pipette et l'on chauffe le tube de platine au moyen d'un bec de Bunsen muni d'un ajutage en éventail. Le chauffage étant suffisant, on n'a besoin de ne faire passer qu'une seule fois le gaz dans le tube de platine, pour obtenir une combustion complète, même si le gaz combustible se compose principalement ou exclusivement de méthane difficilement combustible. Le calcul des éléments, basé sur la contraction produite et la quantité de l'acide carbonique de combustion formé, a été indiqué précédemment.

Dans la pratique, on a bientôt senti la nécessité de posséder pour l'analyse des gaz des appareils de forme commode à manier et facilement transportables, afin de pouvoir éventuellement effectuer une analyse du gaz sur le lieu même du prélèvement de l'échantillon.

Appareils industriels portatifs pour l'analyse des gaz. — Le plus répandu de ces appareils et le type primitif de tous les autres dispositifs plus compliqués est l'appareil d'Orsat.

Appareil d'Orsat. — Cet appareil permet le dosage direct de l'acide carbonique, de l'oxygène, de l'oxyde de carbone ; l'azote, qui forme le résidu, est déterminé par différence. L'absorption des différents éléments du mélange gazeux est effectuée dans des vases à absorption particuliers, qui communiquent avec le tube mesureur au moyen de tubes capillaires. Au commencement de l'analyse, le gaz est mesuré à l'aide d'un tube mesureur et après chaque absorption il est soumis à une nouvelle mesure. De la différence des différentes mesures, on déduit le volume de chacun des éléments du gaz.

L'appareil primitif d'Orsat a été modifié de différentes manières. La forme la plus répandue est celle qui a été indiquée par R. Muncke ; elle est représentée par la figure 80.

Le tube mesureur A se termine supérieurement par un tube capillaire muni d'un repère et inférieurement par un large tube de verre recourbé à angle droit, qui au moyen d'un tuyau en caoutchouc est relié à la tubulure du flacon de niveau B. Ce dernier est rempli d'eau aux deux tiers. La capacité du tube mesureur, du repère du tube capillaire à une marque qu'il porte dans sa partie inférieure, s'élève à 100 cm^3. Mais la partie inférieur de A, qui contient environ 60 cm^3 et est de forme cylindrique, est seule pourvue d'une graduation en 0 cm^3 2, tandis que la partie supérieure élargie ne porte aucune subdivision, parce que pour les analyses ordinaires des gaz des fumées et des gazogènes la graduation jusqu'à 60 cm^3 est tout à fait suffisante. Pour éviter autant que possible l'influence des variations de la température extérieure sur le contenu gazeux du tube mesureur, ce dernier est entouré d'une enveloppe d'eau contenue dans un gros tube de verre, fermé supérieurement et inférieurement par des bouchons en caoutchouc. Afin de faciliter la lecture, le tube mesureur est pourvu d'une bande bleue sur fond de verre opale, ce qui permet une lecture très précise. A est relié supérieurement, à l'aide d'un bout de

tuyau en caoutchouc, avec l'extrémité recourbée par en bas à angle droit du tube capillaire en verre r, qui, pour empêcher qu'il ne se brise, est fixé dans une gouttière en bois. Ce tube r est muni du robinet à trois voies h et de trois ajutages capillaires dirigés par en bas, pourvus des robinets ordinaires h', h'' et h''' ; ces ajutages sont eux-mêmes reliés par de courts tuyaux en caoutchouc avec les vases à absorption en forme d'U, C', C'' et C'''. C' est rempli d'une lessive de potasse, C'' d'acide pyrogallique alcalin et C''' d'une solution de protochlorure de cuivre ammoniacale, en vue de

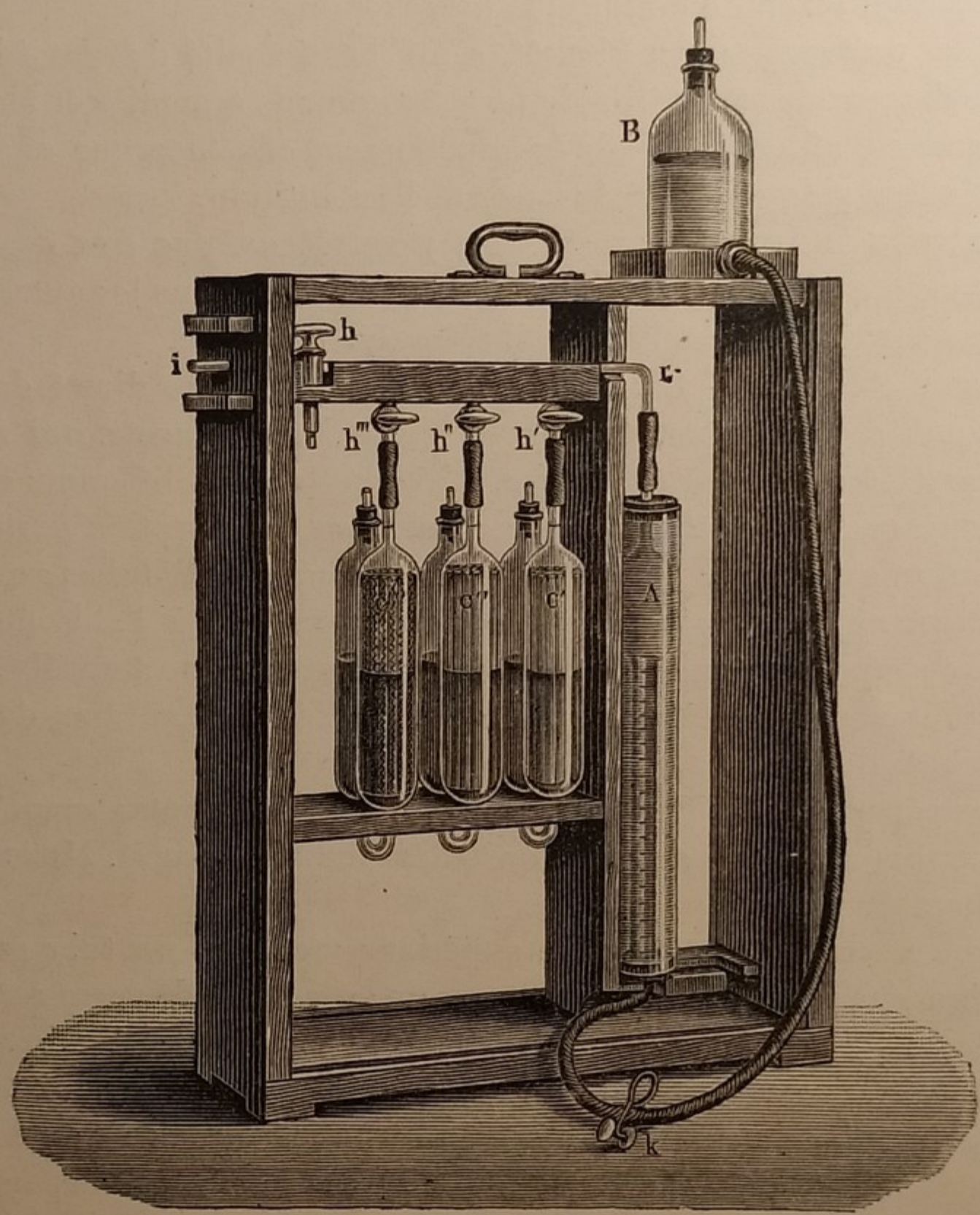

Fig. 80. — Appareil d'Orsat modifié par Müncke.

l'absorption de CO^2, O et CO. Afin d'augmenter les surfaces absorbantes, les différents vases contiennent des faisceaux de tubes de verre, C''' renferme en outre des spirales en fils de cuivre pour empêcher la transformation du protochlorure de cuivre en bichlorure. Sur le col capillaire des vases à absorption, au-dessous des robinets h', h'' et h''' et des tuyaux en caoutchouc reliant les vases aux ajutages de r, se trouve un repère indiquant jusqu'où le liquide absorbant est aspiré, ce à quoi on arrive de la façon suivante : Le robinet h étant ouvert, on remplit le tube mesureur A

avec le flacon de niveau B, puis on ferme h et, pour remplir C′, par exemple, on ouvre h', on abaisse B et l'on produit dans le tube mesureur une dépression, jusqu'à ce que le liquide absorbant se soit élevé jusqu'au repère, après quoi on ferme le robinet h. Les robinets h', h'' et h''', qui, de même que h, doivent être soigneusement graissés avec de la vaseline, afin de rendre leur manœuvre facile, étant fermés, le liquide contenu dans C′, C″ et C‴ doit rester immobile, si les joints de réunion ferment hermétiquement. De même aussi, si h est encore fermé et B abaissé, le niveau de l'eau de A ne doit baisser que très peu et il doit ensuite, si l'étanchéité de l'appareil est complète, rester constant. Pour protéger les liquides absorbants contre l'influence de l'air, on ferme souvent les extrémités de sortie des vases à absorption avec de petits ballons en caoutchouc mince. L'appareil tout entier se trouve dans une boîte portative, qui est assez grande pour fixer solidement le flacon de niveau et peut être fermée en avant et en arrière au moyen de planchettes pénétrant dans des rainures.

Le *maniement de l'appareil* est très simple. On remplit d'abord avec de l'eau le tube mesureur A jusqu'à la marque supérieure, en ouvrant h, on élève le flacon de niveau B et on ouvre le robinet à pince placé sur le tuyau en caoutchouc reliant A et B ; on relie ensuite l'extrémité i du capillaire r avec le tube aspirateur qui se trouve dans l'enceinte où doit être prélevé l'échantillon de gaz à analyser. On élimine l'air encore renfermé dans le tube aspirateur en l'entraînant, après avoir placé h en position convenable, à l'aide d'une pompe en caoutchouc, que l'on adapte à l'extrémité dirigée par en bas du robinet à trois voies h. Tournant ensuite h de 90°, on établit la communication entre le tuyau aspirateur et A, on abaisse le flacon de niveau B, on laisse couler l'eau dans A, jusqu'à ce que son niveau se trouve un peu au-dessous du trait zéro, et tournant h on supprime la communication de A avec le tuyau aspirateur et la pompe en caoutchouc. Au lieu de cette dernière, on peut aussi employer un aspirateur ou bien encore remplir le tube avec le gaz par aspiration et, en élevant B, h étant tourné convenablement, évacuer le contenu du tube à l'air libre par l'extrémité de h dirigée par en bas, en répétant cette manœuvre jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'air dans le tube d'aspiration. Après l'aspiration de l'échantillon de gaz, on en porte le volume exactement à 100 cm³. On élève le flacon de niveau et on ouvre le robinet à pince de façon que l'eau monte un peu au-dessus du zéro, on rabaisse ensuite le flacon de niveau et, ouvrant k avec précaution, on laisse revenir l'eau jusqu'au zéro. Comme le gaz dans le tube mesureur se trouve sous une pression un peu plus forte que celle de l'atmosphère, on fait disparaître cet excès de pression en ouvrant pendant quelques instants le robinet h et on a alors confiné exactement 100 cm³ de gaz sous la pression atmosphérique.

Maintenant, on absorbe d'abord l'acide carbonique, en ouvrant h' et faisant passer le gaz en C′, en élevant B. Pour hâter l'absorption, on fait passer plusieurs fois le gaz de A en C′ et de C′ en A, en élevant et abaissant alternativement le flacon B. L'absorption étant terminée, ce qui a lieu ordinairement après trois passages du gaz en C′, on aspire le liquide

de C′ jusqu'au repère qui se trouve sur son col et l'on ferme h'. On tient alors le flacon de niveau à une hauteur telle que le niveau de l'eau qu'il renferme se trouve à la même hauteur que celui du liquide du tube mesureur (après avoir ouvert préalablement le robinet à pince k) et on lit la diminution de volume. En renvoyant encore une fois le gaz en C′, on s'assure si l'absorption était bien complète. Si le gaz en retournant en A a, par suite de manque de précaution, refoulé un peu de lessive de potasse dans le tube capillaire, on élève rapidement le flacon de niveau, jusqu'à ce que l'eau passe du tube mesureur en C′ et lave de nouveau le tube capillaire, et l'on peut ensuite continuer son travail tranquillement. Si, au contraire, le réactif a coulé jusque dans le tube mesureur, il faut après un lavage soigné mettre de nouvelle eau dans le tube mesureur et dans le flacon de niveau. De la même façon que l'acide carbonique, on absorbe l'un après l'autre l'oxygène et l'oxyde de carbone. Les diminutions de volume font connaître après chaque absorption la teneur p. 100 de l'échantillon de gaz en acide carbonique, oxygène et oxyde de carbone.

L'appareil d'Orsat convient surtout pour l'analyse des gaz des fumées, qui renferment surtout de l'acide carbonique, de l'oxygène et de l'azote. Si le combustible ou le gaz de chauffage reçoit trop peu d'air de combustion, on y trouve aussi de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et du méthane. Mais les deux derniers gaz (le méthane surtout) se rencontrent généralement en si petite quantité qu'ils peuvent être négligés. Si cependant ils doivent être dosés, le procédé à suivre est le même que pour les gaz de gazogènes, qui contiennent de grandes quantités d'hydrogène, mais très peu de méthane.

Il a été proposé de nombreuses modifications de l'appareil d'Orsat. Les unes sont relatives au perfectionnement des vases à absorption (Leybold emploie des vases courts et épais, Nowicki des vases avec tube en acier en forme de serpentin, etc.), les autres concernent les robinets. Petrzilka a construit un robinet à cinq voies, qui est destiné à servir l'appareil tout entier. L'auteur est d'avis que les robinets isolés doivent être préférés aux dispositifs à cinq voies.

Il existe, en outre, un grand nombre d'appareils d'Orsat modifiés, qui, indépendamment de toutes les absorptions, permettent aussi d'effectuer des combustions, et on construit en effet maintenant des dispositifs pour toutes sortes de combustions dans les appareils d'Orsat : explosions, combustions avec la spirale et le capillaire en platine, combustion fractionnée avec l'amiante palladié, de sorte qu'avec ces appareils industriels on peut aussi procéder à des analyses complètes de gaz de gazogènes, de gaz à l'eau, de gaz de mines, de gaz de gueulard, de gaz de fours à coke et de gaz d'éclairage. Nous allons maintenant parler de celles de ces modifications qui présentent le plus d'intérêt. Une des plus anciennes est représentée par l'appareil d'Orsat-Lunge.

Appareil d'Orsat-Lunge. — Cet appareil possède un dispositif pour le dosage de l'hydrogène. Comme le montre la figure 81, il est tout à fait

semblable, en principe et quant à ses organes les plus importants, à l'appareil d'Orsat décrit précédemment, seulement il contient un dispositif pour la combustion de l'hydrogène avec de l'air au moyen d'amiante palladié chauffé. Dans ce but, un robinet simple h'''' est fixé sur le tube capillaire ou à robinet r ; sur ce robinet h'''' est soudé par fusion un tube capillaire deux fois recourbé à angle droit. Le tube capillaire à combustion f, également recourbé deux fois à angle droit et qui contient un petit cordon d'amiante palladié est en communication avec le capillaire mentionné précédemment et la pipette C'''', au moyen d'un bout de tuyau en caoutchouc épais. C'''' a la même grandeur que les vases à absorption et il est

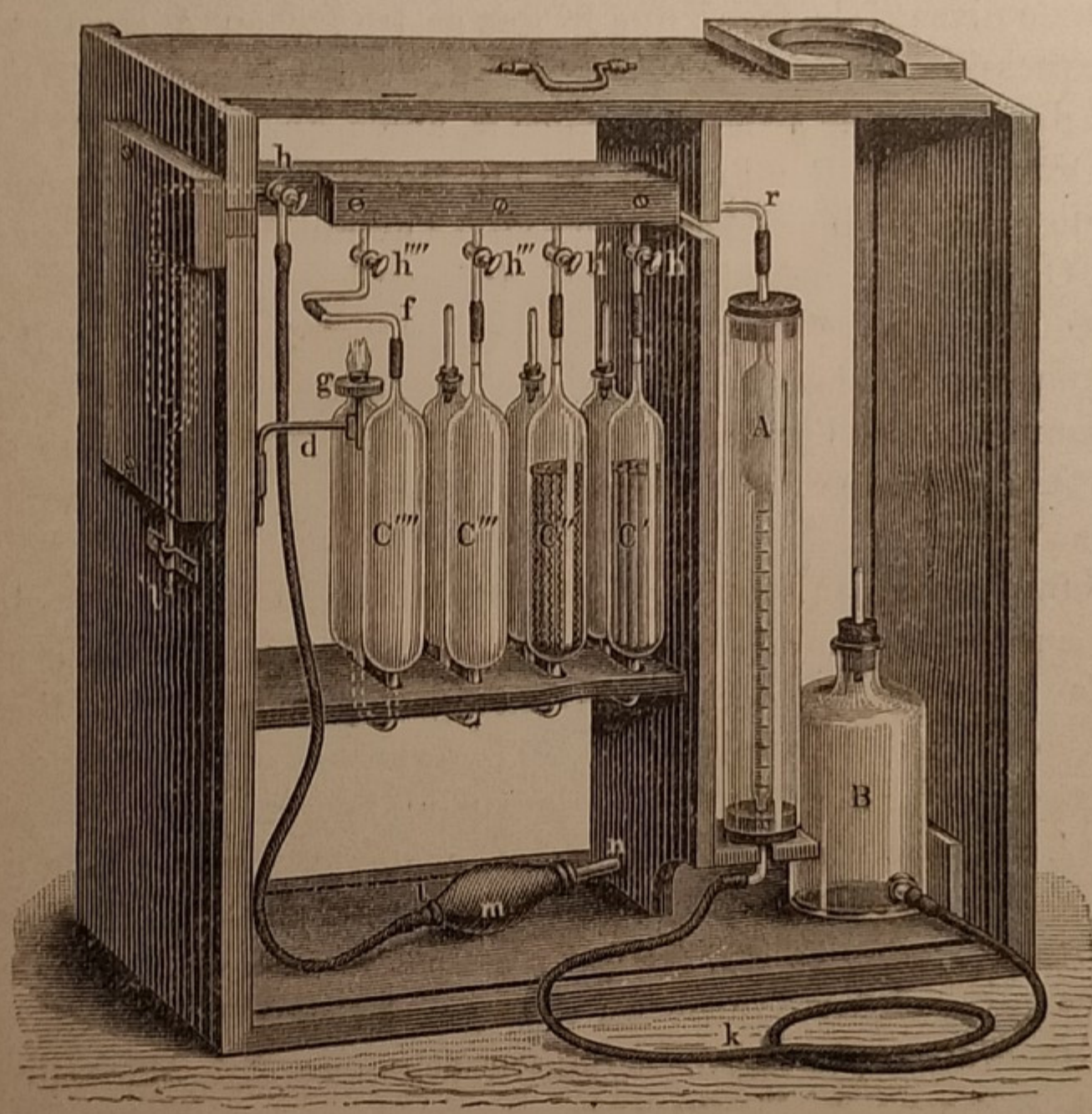

Fig. 81. — Appareil d'Orsat-Lunge.

rempli d'eau pure jusqu'à un trait marqué sur son col capillaire. Le capillaire à combustion peut être chauffé à l'aide d'une petite lampe à alcool g. Cette dernière est fixée à un support comme le montre la figure et de façon à pouvoir la faire mouvoir horizontalement dans un sens ou dans l'autre, à l'aide de d. L'extrémité de sortie du tube à robinet r conduit, dans cet appareil, comme l'indique le dessin ponctué, à un petit tube en U, qui est rempli de laine de verre, destinée à retenir la cendre entraînée, ainsi que la suie.

L'aspiration, la mesure et l'absorption de l'acide carbonique, de l'oxygène et de l'oxyde de carbone sont effectuées comme dans l'appareil d'Or-

SAT. Pour doser l'hydrogène, on aspire dans la burette A contenant le résidu gazeux, en abaissant le flacon de niveau B, une quantité d'air suffisante pour qu'en A le volume soit à peu près égal à 100 cm³. Lors de l'analyse de gaz de gazogènes ordinaire, l'oxygène contenu dans le volume d'air aspiré suffit pour la combustion ; mais avec des gaz riches en hydrogène on doit introduire par *h* du gaz oxygène ou bien il faut, si l'on emploie de l'air, après la première combustion, qui a produit une diminution de volume du gaz, aspirer encore une fois de l'air et brûler de nouveau.

Pour la combustion de l hydrogène, on allume la petite lampe *g* et l'on chauffe modérément le capillaire à combustion *f*, on élève ensuite un peu le flacon de niveau, de façon que le gaz se trouve en A sous un certain excès de pression, on ouvre le robinet *h''''* et, élevant de nouveau B ou mieux ouvrant doucement le robinet à pince *k*, après avoir élevé B, on envoie tout le gaz en C''''. Par l'union de l'hydrogène et de l'oxygène, le fil d'amiante palladié est porté au rouge vif à l'extrémité opposée au courant gazeux. On laisse monter l'eau en A jusqu'à la marque supérieure, on réaspire ensuite de C'''' en A le résidu gazeux et on lit. Un seul passage du mélange gazeux dans le tube à combustion suffit généralement pour brûler complètement l'hydrogène ; on peut cependant pour plus de sécurité répéter encore une fois l'opération et voir s'il ne s'est pas produit une nouvelle contraction.

Le volume de gaz qui est employé pour la combustion de l'hydrogène, contient encore en général (comme on l'a déjà dit à propos de la préparation de la solution de protochlorure de cuivre) plus ou moins d'oxyde de carbone, qui lors de la combustion de l'hydrogène est brûlé à l'état d'acide carbonique. Ce dernier doit être mesuré par absorption dans la pipette à potasse C', afin que plus tard on puisse en tenir compte. Si la quantité d'oxyde de carbone dans l'échantillon primitif du gaz n'est que peu importante (2-3 volumes o/o) (ce qui n'est pas le cas avec le gaz de gazogènes, les gaz des hauts fourneaux et le gaz à l'eau), il vaut mieux supprimer l'absorption par le protochlorure de cuivre et brûler directement l'oxyde de carbone avec l'hydrogène.

Tandis que l'appareil d'ORSAT-LUNGE ne permet, après les absorptions, que la combustion de l'hydrogène, d'autres constructions analogues à l'appareil d'ORSAT permettent la combustion complète de tous les éléments. Les appareils de R. FIEBER, de B. NEUMANN et de L. VIGNON sont munis de dispositifs d'explosion, ceux de WENCELIUS et de WELCKE, ont des capillaires en platine, le grisoumètre de C. HEINZ a une spirale en platine, les appareils de HANKUS et HAHN sont pourvus de tubes à amiante palladié et de spirales en platine.

L'appareil de R. FIEBER [1] possède, comme le montre la figure 82, un tube mesureur contenant 100 cm³, qui est relié à un flacon de niveau ; le tube mesureur est en communication avec quatre vases à absorption de la

[1] *Chemiker Zeitung*, XXIX, 80 (1905).

forme de ceux de l'appareil d'Orsat ordinaire. A droite du tube mesureur, se trouve une pipette à explosion sphérique avec vase de niveau particulier. Pour produire l'étincelle, on se sert d'un inducteur actionné par deux éléments de pile sèche. Les gaz sont aspirés dans le tube mesureur, où, passant à travers un tube à chlorure de calcium en U (en haut à droite), ils arrivent desséchés et purifiés. Le maniement de l'appareil lors des absorptions (avec la lessive de potasse, l'acide sulfurique fumant, le pyrogallol, le protochlorure de cuivre) est le même qu'avec les appareils d'Orsat décrits précédemment. Après l'absorption des hydrocarbures lourds, on fait repasser le gaz dans l'appareil à potasse, afin d'éliminer les vapeurs d'acide sulfurique entraînées. Si l'on veut doser tous les élé-

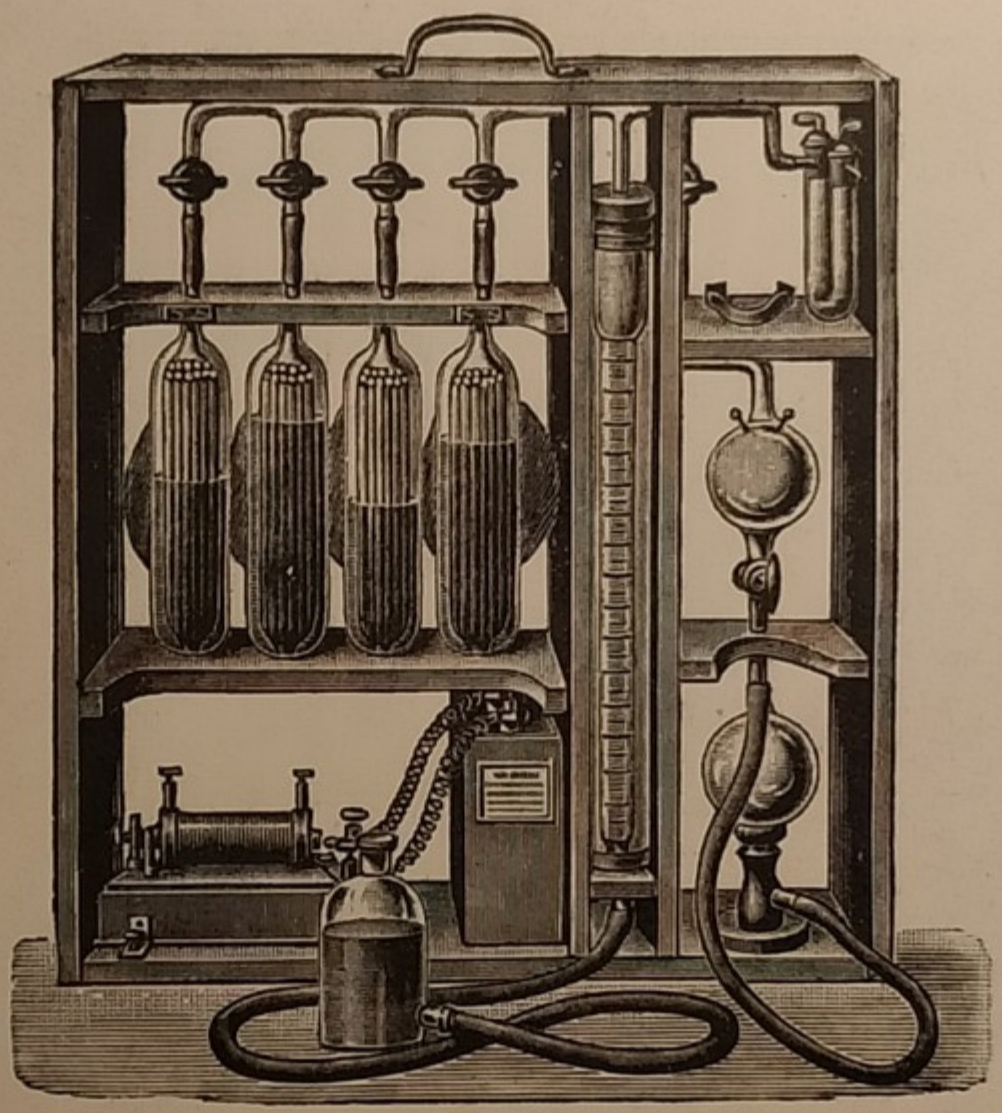

Fig. 82. — Appareil de R. Fieber.

ments du gaz, on n'absorbe que l'acide carbonique, les hydrocarbures lourds et l'oxygène, et l'on brûle ensuite ensemble par explosion l'hydrogène, l'oxyde de carbone et le méthane ; si le dosage de l'hydrogène et et du méthane est inutile, on peut aussi absorber l'oxyde de carbone dans la quatrième pipette. Pour effectuer la combustion, on n'emploie qu'une partie du résidu gazeux restant après les absorptions (10-20 cm³, suivant la nature du gaz), on chasse l'excès du tube mesureur et on aspire une quantité mesurée d'air (80-90 cm³). On fait exploser ce mélange dans la pipette en procédant comme il a été dit précédemment (p. 150) et d'après la contraction après la combustion et l'acide carbonique de combustion, on calcule la quantité des éléments brûlés (voy. p. 141). — L'appareil de B. Neumann [1] ne se distingue de celui de Fieber qu'en ce que l'explosion

[1] *Chemiker Zeitung*, XXIX, p. 1128 (1905).

est effectuée dans le tube mesureur même, comme cela a lieu avec la burette de BUNTE.

[*Appareil de L. Vignon.*— L'appareil de L. VIGNON[1] est disposé pour l'analyse de mélanges gazeux contenant de l'acide carbonique, de l'oxygène, de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, des hydrocarbures et de l'azote, pourvu que ces gaz existent seuls dans le mélange. Il est représenté par la figure 83. T est la tubulure de remplissage et la rampe de distribution, S une pompe de purge, A le tube mesureur, entouré d'un autre tube M, contenant de l'eau pour maintenir la température constante ; les pipettes B et C renferment la première une lessive de soude (à 1,25-1,30 de densité), la seconde du pyrogallate de potasse (18 gr. d'acide pyrogallique et

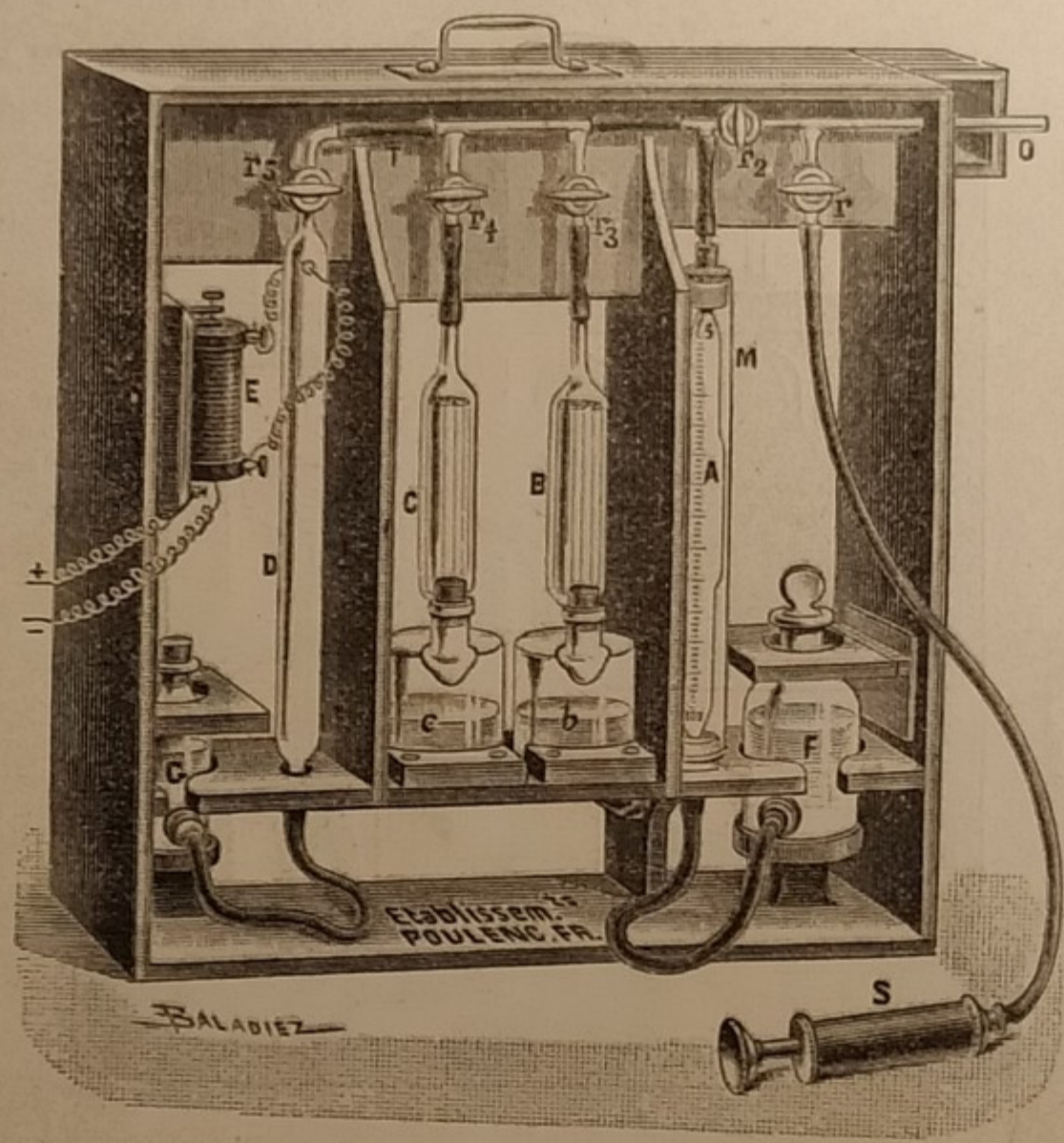

Fig. 83. — Appareil de L. Vignon.

100 cm³ de lessive de potasse à 1,25 de densité). D est un eudiomètre, F un flacon de pression contenant de l'eau distillée additionnée de 10 o/o de HCl à 22°, G un autre flacon de pression contenant du mercure. E est une bobine d'induction. Une analyse avec cet appareil comprend les opérations suivantes: 1° détermination des espaces nuisibles ; 2° introduction des gaz dans l'appareil ; 3° absorption de l'acide carbonique et de l'oxygène ; 4° introduction d'oxygène ; 5° détonation ; 6° mesure de la contraction et absorption de l'acide carbonique formé, puis de l'excès d'oxygène ; 7° calculs.

1° Pour *déterminer les espaces nuisibles*, on introduit dans le tube mesureur 100 cm³ d'air et on en absorbe l'oxygène. Si le volume du gaz

[1] *Bulletin de la Société chimique*, 5 sept. 1897.

résiduel est, par exemple, de 78 cm³ 5, cela correspond à une absorption de 21 cm³ 5 d'oxygène. Il devrait être théoriquement de 79 cm³ 2, si on n'avait opéré que sur 100 cm³ d'air rigoureusement. Maintenant, pour obtenir l'espace nuisible, on établit le rapport entre l'oxygène trouvé et celui qui est contenu théoriquement dans 100 cm³ d'air. On a alors dans notre cas $\frac{21,5}{20,8} = 1,0336$, soit 103 cm³ 36. L'espace nuisible correspond donc à 3 cm³ 36.

2° Pour *introduire le gaz à analyser*, on met en communication avec O l'aspirateur ou le vase le contenant, puis on ouvre *r* et on fait fonctionner lentement dix fois la pompe S, afin de purger T. On ferme ensuite *r*, on ouvre r_2 et on introduit dans le mesureur environ 100 divisions de gaz. Si celui-ci est sec, on l'introduit lentement (2 minutes) pour le saturer. Les lectures se font en mettant l'eau du flacon F et du mesureur dans le même plan. L'œil étant à cette hauteur, on lit la partie inférieure du ménisque ;

3° Pour l'*absorption de l'acide carbonique*, on fait passer le gaz en B, en ouvrant r^3 et soulevant F ; après quelques secondes, on ramène en A et on mesure ; on répète jusqu'à diminution constante. Il est bon de faire passer de A en D, avant la dernière absorption, pour balayer l'acide carbonique des espaces nuisibles. Pour *absorber l'oxygène*, on fait passer le gaz en C jusqu'à diminution constante, en le transportant de A en D pour purger l'oxygène des espaces nuisibles ;

4° *Introduction de l'oxygène.* — Le gaz privé d'acide carbonique et d'oxygène est ramené, par expulsion, à un volume tel que, mêlé d'oxygène, il occupe un volume capable d'être contenu et mesuré par le tube mesureur. Pour faire détoner le gaz d'éclairage, on emploie deux fois son volume d'oxygène, pour le gaz de gazogènes son volume d'oxygène ; pour les gaz très pauvres, il faut ajouter du gaz tonnant dans la proportion de 30 o/o et 30-25 o/o d'oxygène. L'oxygène est introduit par aspiration au moyen du flacon F, après purge par la pompe. Il a été préalablement analysé pour connaître le volume d'azote qu'il contient ; sa teneur en azote est égale à celle qui a été indiquée par le mesureur, plus le volume de l'oxygène des espaces nuisibles ;

5° Avant de procéder à la *détonation*, on rend le mélange de gaz et d'oxygène homogène en le faisant passer du tube mesureur dans l'eudiomètre D et réciproquement. On le fait ensuite détoner par fractions *successives* et *détendues* de 1 à 4 volumes, par l'abaissement du flacon G. Les dernières fractions mélangées de gaz inerte doivent être plus grandes. Par exemple, pour un mélange de 35 parties de gaz d'éclairage et 70 parties d'oxygène, on prendra 20 cm³ la première fois, 25 cm³ les deux suivantes et 35 cm³ en dernier lieu. Dans ces conditions, la détonation s'effectue avec un bruit sourd très faible, et production d'une lueur dans l'eudiomètre. Après ces détonations successives, on fait la manœuvre de D en A, pour mélanger les gaz des espaces nuisibles aux gaz restants, et on soumet à l'étincelle.

6° *Mesure de la contraction et absorption de l'acide carbonique et de l'oxygène.* — La détonation produit une contraction qu'on mesure, de l'acide carbonique qu'on absorbe et qu'on dose. Il reste un résidu d'azote, d'oxygène et quelquefois de gaz non détoné. On fait passer ce résidu dans l'eudiomètre et on soumet à l'étincelle ; il y a presque toujours une nouvelle détonation. On lit la contraction sur le mesureur, elle s'ajoute à la précédente. On fait revenir les gaz dans l'eudiomètre pour balayer les espaces nuisibles et on lit définitivement la contraction. On dose l'acide carbonique du gaz restant, en nettoyant parfaitement les espaces nuisibles ; cette nouvelle quantité s'ajoute à celle déjà obtenue. On absorbe l'oxygène en balayant les espaces nuisibles ; il reste un résidu d'azote qu'on lit. L'analyse est alors terminée.

7° *Calculs.* — Si nous désignons par ε le volume de l'espace nuisible, par α la quantité d'oxygène qu'il renferme et par β celle de l'azote, le volume du gaz contenu dans le mesureur étant A contient en réalité une quantité de gaz égale à $A + \varepsilon = A + \alpha + \beta$. Les absorptions par la soude et le pyrogallate produisent les diminutions de volume V_1 pour l'acide carbonique et V_2 pour l'oxygène. Mais comme les espaces nuisibles renferment α d'oxygène, le gaz essayé n'en contient donc $V_2 - \alpha$. Après ces absorptions, le volume du gaz contenu dans l'appareil est par suite :

$$A + \varepsilon - V_1 - V_2 \text{ ou } A + \alpha + \beta - V_1 - V_2 \text{ ou } A - (V_1 + V_2 - \alpha) + \beta.$$

Ce volume ayant été réduit par expulsion, il reste dans le mesureur un volume $B + \varepsilon$, renfermant une certaine quantité d'azote des espaces nuisibles, quantité qui sera :

$$\beta \times \frac{B + \varepsilon}{A - (V_1 + V_2 - \alpha) + \beta} = \gamma.$$

Nous aurons donc réellement pour le volume du gaz à faire détoner :

$$V_1 = B + \varepsilon - \gamma.$$

On l'additionne d'un certain volume O d'oxygène dosé. Si cet oxygène a laissé un résidu N, donné par le mesureur, il contient réellement $N + \alpha$ d'azote, l'oxygène de l'espace nuisible étant remplacé par de l'azote. Nous aurons donc dans le mélange $B + \varepsilon + O$ un résidu d'azote étranger au gaz égal à $N + \alpha + \gamma$.

Pour le gaz détoné, appelons la contraction k, l'acide carbonique n, R le résidu d'azote dans le mesureur, qui est égal à $R + \varepsilon - \gamma$. Si $R + \varepsilon - \gamma = N + \alpha$, le gaz ne contenait pas d'azote. Si $R + \varepsilon - \gamma$ est plus grand que $N + \alpha$, la différence représente l'azote contenu dans le gaz. Dans ce cas, pour les calculs, il faudra retrancher cet azote du volume V_1, soit V_1 — moins vol. d'azote $= V$.

Maintenant, dans un mélange d'oxyde de carbone, c, de méthane, m, et d'hydrogène, h, la contraction après détonation étant K, et l'acide carbonique formé n, nous pouvons écrire, d'après les équations volumétriques de combustion de ces gaz :

$$V = c + m + h,$$
$$n = c + m$$

et

$$K = \frac{c}{2} + 2m + \frac{3h}{2},$$

d'où l'on tire :

$$h = V - n,$$

$$c = \frac{n}{3} + V - \frac{2K}{3},$$

$$m = \frac{2n}{3} - V + \frac{2K}{3}.$$

Du volume V, il est facile de passer à :

$$A - (V_1 + V_2 - \alpha),$$

et finalement au volume initial A.

Appareil de Wencélius[1]. — Dans l'appareil de Wencélius la combustion des éléments combustibles du mélange gazeux a lieu à l'aide du capillaire en platine. L'appareil est construit surtout en vue de l'analyse des gaz des hauts fourneaux et des gazogènes. La figure 84 représente l'appareil, qui diffère de ceux dont il a été question jusqu'ici en ce qu'il possède *deux* tubes mesureurs de 100 cm³ de capacité. L'un sert pour les lectures de 0 à 50 cm³, l'autre pour celles de 50 à 100 cm³, les zéros de la graduation se trouvent à l'extrémité inférieure des tubes, les points 100 à leur extrémité supérieure. Entre les deux tubes se trouve un manomètre destiné à faciliter les lectures. Les deux vases N et K sont remplis, le premier de lessive de potasse, le second de baguettes de phosphore ; on ne peut absorber avant la combustion que l'acide carbonique et l'oxygène. Vient ensuite un petit tube de platine deux fois recourbé, après lequel se trouvent une pipette F remplie d'eau salée pour absorber les gaz de la combustion et une autre pipette plus grande contenant de l'eau, qui sert de récipient pour l'azote. Dans sa forme ancienne, l'appareil possédait en outre, avant le tube à combustion, deux pipettes contenant une solution de protochlorure de cuivre[2]. M est un tube rempli de laine de verre, pour retenir la poussière. Comme liquide obturateur, on emploie de l'eau salée. Pour faire une analyse, on remplit d'abord le tube A avec 100 cm³ d'air ; à l'aide de la pompe en caoutchouc, on aspire ensuite le gaz par M pendant un certain temps et l'on en prend 50 cm³ dans le tube mesureur B. Après avoir amené les gaz à la pression atmosphérique et fermé les robinets *a* et *b*, on aspire un peu d'azote de la pipette E. Maintenant on procède à l'absorption à la manière ordinaire. Pour la combustion et le dosage des éléments combustibles du gaz, on emploie dans ce cas tout le résidu gazeux de B et on y ajoute les 100 cm³ d'air du tube A. On ouvre les robinets *a*, *b*, S et T, on allume le brûleur qui se trouve sous la spirale de platine et, lorsque le tube est au rouge, on ouvre le robinet F de la pipette

[1] *Stahl und Eisen*, XXII, I, 664 (1902).

Voy. F. Fischer, *Manuel pour l'essai des combustibles et le contrôle des appareils de chauffage*, édit. française par L. Gautier, p. 73.

à eau F. En élevant la boule de niveau D, on peut faire passer le mélange gazeux en F (l'eau obturatrice des tubes mesureurs ne doit alors monter que jusqu'aux points zéro). On réaspire le gaz et on recommence quatre fois l'opération. Après que le gaz s'est refroidi, on lit la contraction dans les deux tubes mesureurs et on dose ensuite l'acide carbonique de combustion et l'oxygène en excès. Il sera donné ultérieurement (p. 191) un exemple d'analyse de gaz de haut fourneau à l'aide de l'appareil de Wencélius. Cet appareil, dans sa forme ancienne, était aussi pourvu d'un dispositif pour le refroidissement au moyen d'eau de la spirale de platine, dispositif qui est maintenant supprimé ; pour ne pas trop surchauffer les tuyaux en

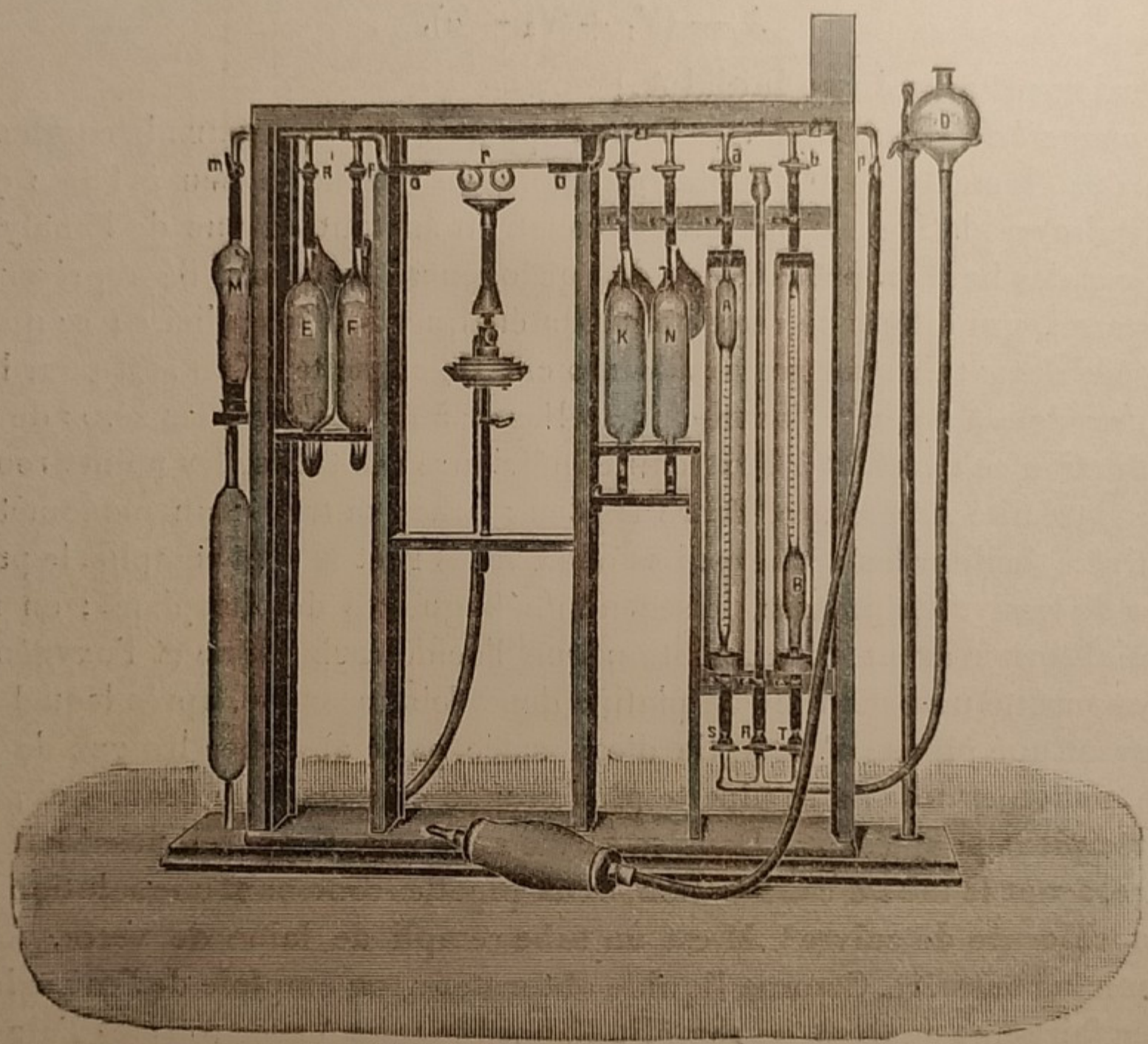

Fig. 84. — Appareil de Wencélius.

caoutchouc reliant la spirale au reste de l'appareil, il convient, à cause de cela, de laisser s'écouler un court espace de temps entre chaque passage du gaz à travers la spirale.—Welcke a construit pour l'analyse des gaz des gazogènes et des hauts-fourneaux un appareil tout à fait analogue, muni d'un capillaire en platine refroidi au moyen d'eau et possédant aussi deux tubes mesureurs.

Grisoumètres. — On emploie pour l'analyse des gaz des mines des appareils spéciaux, désignés sous le nom de grisoumètres ; ces appareils sont pourvus d'une spirale en platine qui doit être chauffée au rouge. La figure 85 montre comment cette spirale est disposée dans les appareils de

construction récente[1]. Indépendamment du vase pour la combustion et du tube mesureur, ces appareils possèdent soit une seule pipette (avec potasse), soit trois. Dans le premier cas, on n'absorbe par conséquent que l'acide carbonique, on brûle ensuite et d'après la contraction de l'acide carbonique de combustion on détermine le méthane. Dans le second cas, plusieurs gaz sont absorbés avant la combustion, de sorte que les grands grisoumètres peuvent aussi servir pour l'analyse d'autres mélanges gazeux.

La figure 85 montre le petit grisoumètre de Heinz. Le vase à combustion proprement dit est placé dans un tube contenant de l'eau ; un tube de verre, partant de deux pinces, pénètre dans le vase ; ce tube renferme les fils conducteurs et porte la spirale de platine ; la disposition est la même que celle qui a été indiquée précédemment (p. 152). Afin d'éviter le surchauffage de la spirale de platine, la monture des nouveaux appareils est munie d'une petite résistance, comme celle de l'appareil de Hahn (fig. 89) dont il est question plus loin. Les différentes manœuvres nécessaires pour l'application de ce dispositif à la combustion de mélanges gazeux seront également décrites ultérieurement. Nous ferons encore remarquer que les robinets du vase à absorption et du tube mesureur des grisoumètres de Heinz sont de construction un peu différente de ceux dont il a été question jusqu'ici, ce dont on peut se rendre compte par le simple examen de la figure.

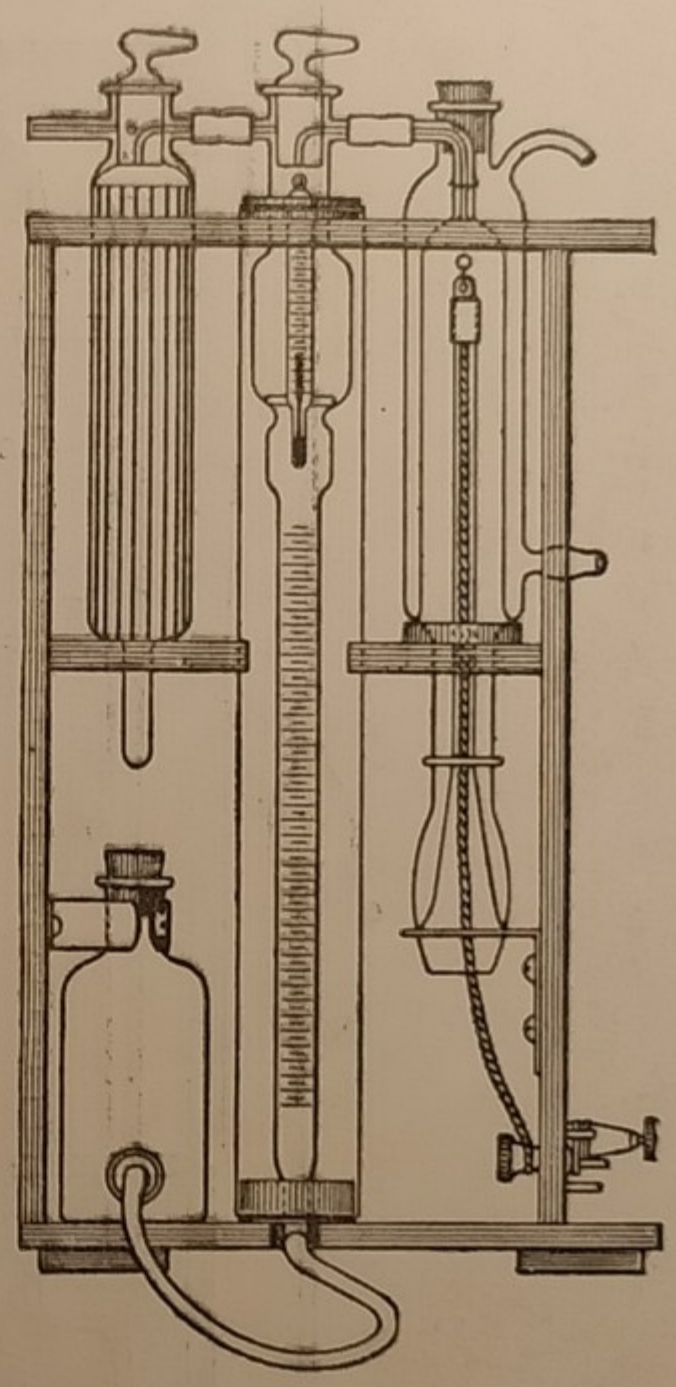

Fig. 85. — Grisoumètre de Heinz.

L'appareil de P. Fuchs[2] (fig. 86) est également établi pour l'analyse complète de mélanges gazeux ; il est armé d'une spirale de platine, mais il offre certaines particularités. Le tube mesureur *a* est muni de deux robinets à trois voies et il communique d'une part avec le tube-filtre *e*, d'autre part avec la pompe en caoutchouc *d*, le vase de niveau fixe *b* et le vase de niveau mobile *c*. Les pipettes à absorption ont ici une forme particulière, dont il est facile de se rendre compte par l'examen de la figure ; elles sont fixées sur une planchette mobile *i* et doivent être enlevées après chaque absorption et reliées de nouveau au tube mesureur ; elles contiennent une lessive de potasse, de l'acide sulfurique fumant et du pyrogallol. Dans ce cas, l'oxyde de carbone est dosé par combustion avec l'hydrogène et le méthane. Comme on l'a déjà dit précédemment, on ne prend

[1] Constructeur E. Heinz, à Aix-la-Chapelle.
[2] Construit par G.-A. Schultze, à Charlottenbourg.

pour la combustion qu'une partie du résidu gazeux, on la mélange avec de l'air et on la brûle avec la spirale de platine, en procédant comme il va être dit à propos de l'appareil de Hahn, et l'on trouve la quantité des gaz combustibles présents comme le montrent les exemples qui seront donnés ultérieurement.

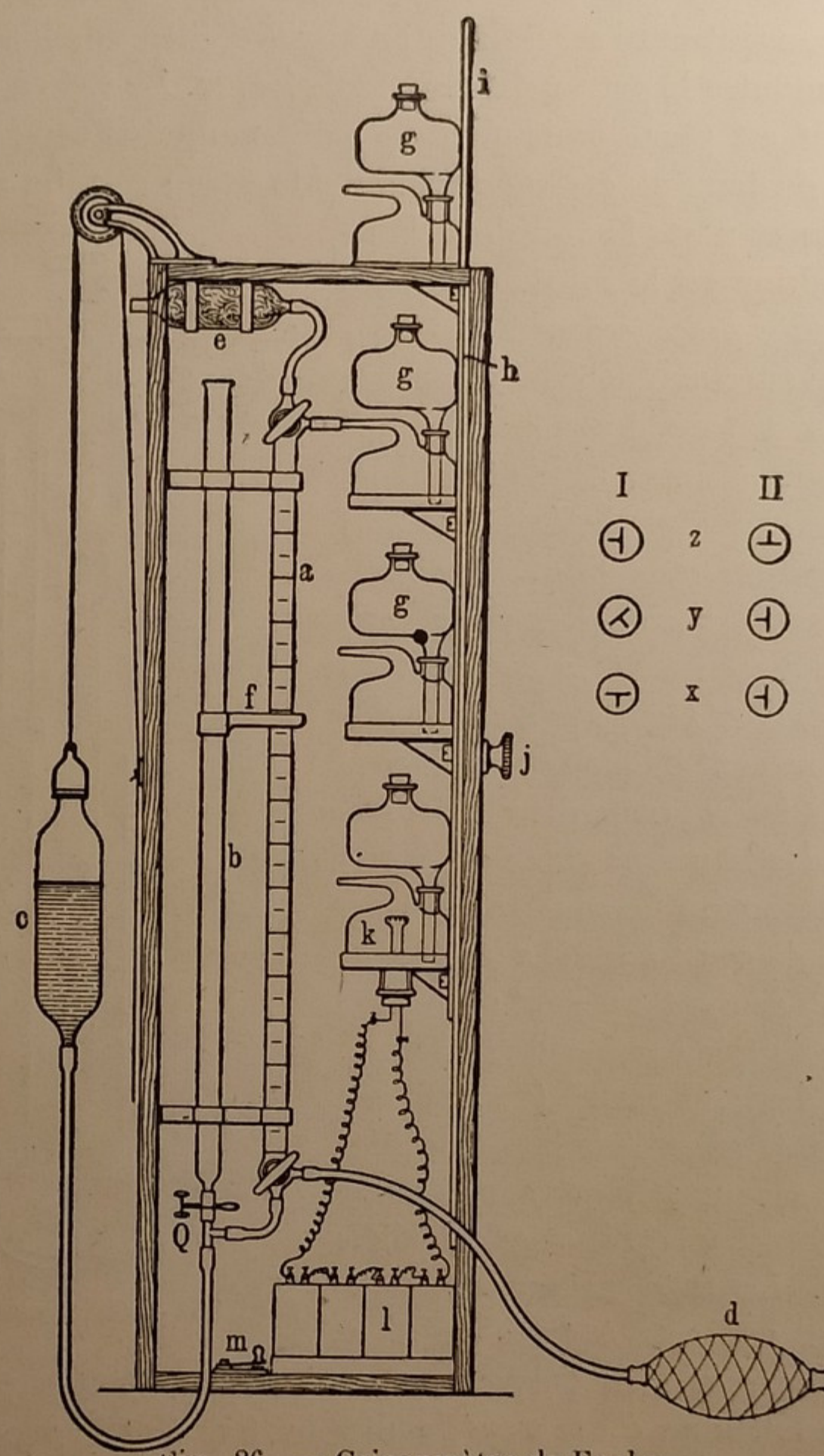

Fig. 86. — Grisoumètre de Fuchs.

Appareils de Hahn et de Hankus. — Tandis que les grands grisoumètres avec trois ou quatre vases à absorption permettent d'effectuer l'analyse complète d'un mélange gazeux, il a été aussi construit des appareils qui, avant la combustion du méthane avec la spirale de platine, effectuent la combustion fractionnée de l'hydrogène, par conséquent permettent d'employer le procédé dont Bunte se sert pour l'analyse du gaz d'éclairage. Ces appareils contiennent donc un capillaire avec amiante palladié et une spirale en platine.

L'appareil de HANKUS[1], de même que celui de HAHN[2], a quatre pipettes à absorption, destinées à recevoir de la lessive de potasse, de l'acide sulfurique fumant, du pyrogallol et du protochlorure de cuivre ammoniacal, un tube mesureur contenant 100 cm³ et un vase à combustion, refroidi au moyen d'eau, avec la spirale en platine. HANKUS emploie pour la combustion de l'hydrogène un tube en U assez gros, qui est rempli d'amiante palladié et est placé dans un vase contenant de l'eau froide ; HAHN se sert au contraire dans le même but d'un petit tube contenant de l'amiante palladié[3], qui est chauffé par une petite lampe à alcool *c* (fig. 89). Les pipettes

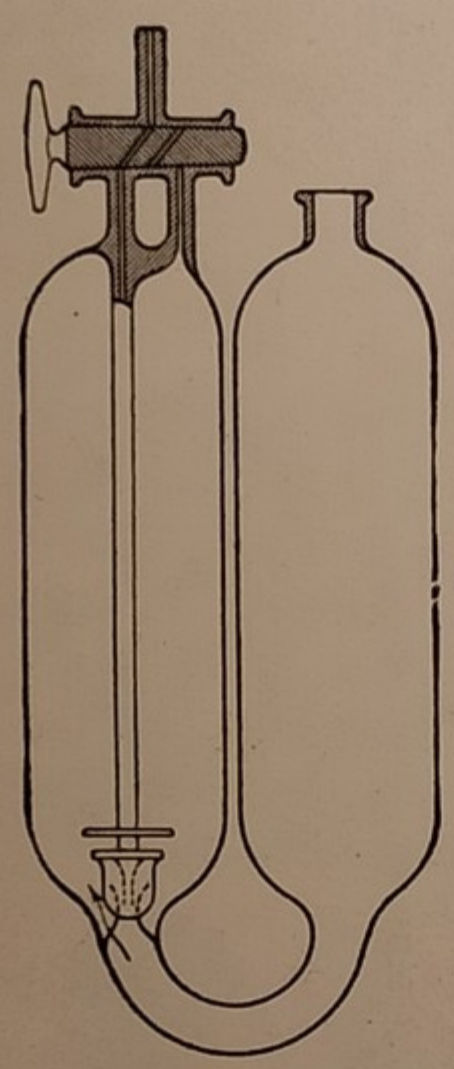

Fig. 87. — Pipette de Nowicki.

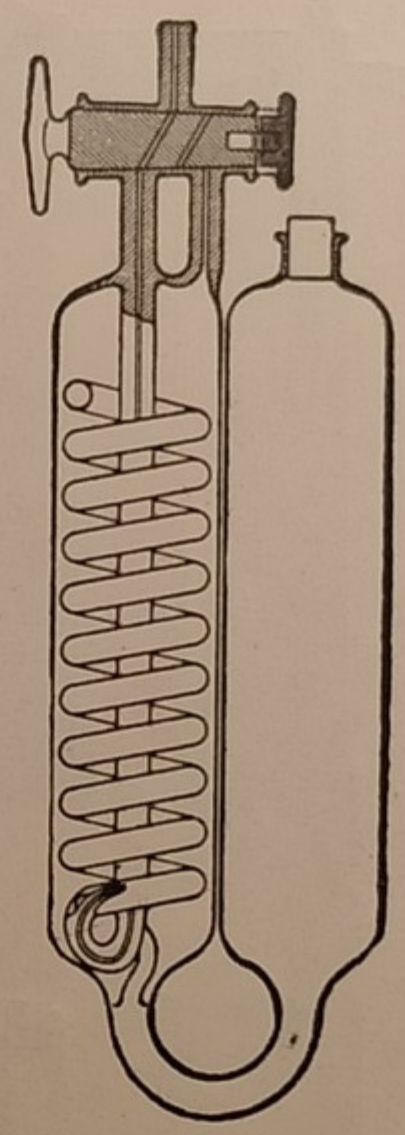

Fig. 88. — Pipette de Nowicki avec serpentin.

à absorption méritent une mention spéciale. HANKUS, afin de favoriser l'absorption, avait fixé par fusion dans les pipettes un tube capillaire descendant presque jusqu'au fond de celles-ci et par lequel le gaz pénétrait. Au-dessous de l'extrémité du tube capillaire est adapté dans le vase une petite cupule en verre. Le gaz très divisé s'échappe sous forme de bulles, monte dans le liquide et il repasse par un second petit tube et un robinet de GEISSLER. R. NOWICKI[4] a de nouveau recommandé récemment une pipette tout à fait semblable, qui est représentée par la figure 87. Mais en même temps il en a aussi construit une autre (fig. 88), qui est munie d'un serpentin. Le gaz sort par en bas par une pointe fine, il monte dans le serpentin, en entraînant toujours avec lui de nouvelles particules du

[1] *Stahl und Eisen*, XXIII, 261 (1903) ; WARMBRUNN, QUILITZ ET CIE, Berlin, constructeurs.
[2] *Journ. f. Gasbel.*, 1906, p. 367 ; CORN. HEINZ, Aix-la-Chapelle, constructeur.
[3] Dans les appareils les plus récents, ont se sert d'un petit tube en platine.
[4] *Œsterr. zeitschrift f. Berg-und Hüttenwesen*, 1905.

liquide absorbant. Ces vases, qui permettent une excellente absorption, sont employés dans l'appareil de Hahn, qui est représenté par la figure 89.

Pour se servir de cet appareil (de même que de celui de Hankus), on remplit la burette M, le vase de niveau W et le vase à combustion 5 avec de l'eau, les vases à absorption 1 à 4 avec l'agent absorbant, que l'on ajoute en quantité suffisante pour remplir un peu plus de la moitié de ces vases, et de la façon indiquée (p. 169), on aspire l'agent absorbant dans les pipettes de façon qu'il monte jusqu'à la moitié des capillaires et l'on

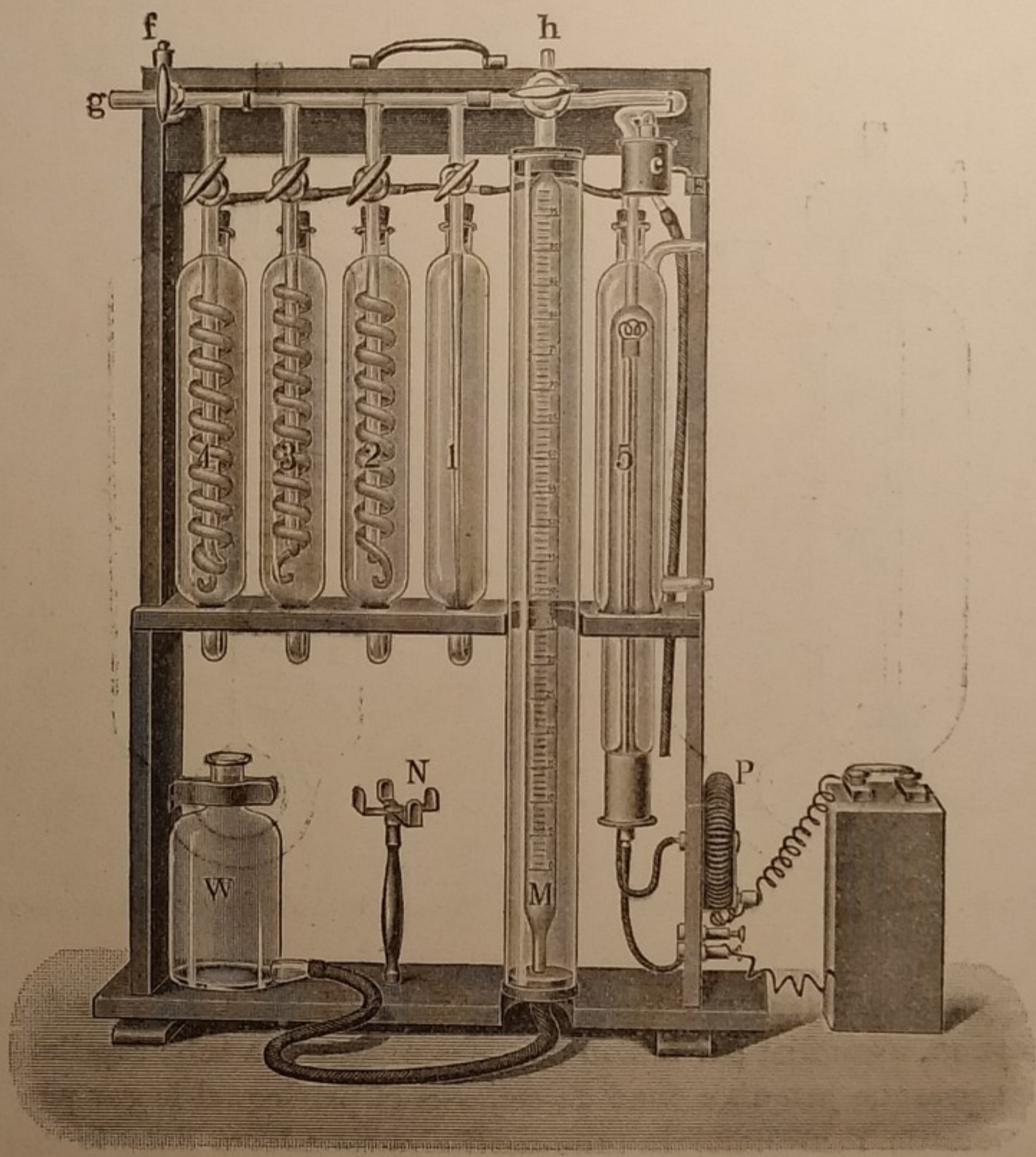

Fig. 89. — Appareil de Hahn.

opère de façon qu'il en soit de même pour l'eau dans le vase 5. On relie alors au tube *g* le conduit amenant le gaz. Après avoir, en élevant le tube de niveau, expulsé tout l'air de l'appareil, on aspire 103-105 cm³ de gaz dans la burette M (le tube mesureur), on laisse s'écouler l'eau obturatrice adhérente à la paroi du vase et, en ouvrant le robinet *f*, on refoule l'excès de gaz, de façon à en avoir exactement 100 cm³. On absorbe, de la façon que l'on connaît, l'acide carbonique dans la pipette 1, en y faisant passer le gaz une ou deux fois, puis les hydrocarbures dans la pipette 2 ; on absorbe dans la pipette 1 les vapeurs d'acide sulfurique qui peuvent apparaître dans le gaz ; on fait ensuite passer ce dernier trois ou quatre fois

dans les pipettes 3 et 4. Du résidu gazeux qui reste, on prend (suivant la nature du gaz) une partie seulement ou la totalité, puis, comme il a déjà été indiqué précédemment, on aspire la quantité d'air nécessaire dans la burette par le robinet *h*, on allume la petite lampe à alcool, on en règle la flamme de façon que la pointe ne fasse que toucher le petit tube et l'on fait passer deux fois le mélange gazeux par le capillaire dans le vase à combustion. Deux tiers de la contraction lue correspondent à l'hydrogène présent. Pour brûler le méthane, on fait arriver dans le vase à combustion 5 une quantité de gaz telle que la spirale de platine soit libre, on porte celle-ci au rouge en faisant passer le courant et tournant lentement la manivelle P, et l'on fait arriver lentement l'autre gaz ; on fait ensuite passer plusieurs fois le mélange gazeux dans le vase à combustion. La moitié de la contraction qui se produit alors correspond à la teneur en méthane, qui peut aussi être déterminée par le dosage de l'acide carbonique de combustion ($1\ CO^2 = 1\ CH^4$).

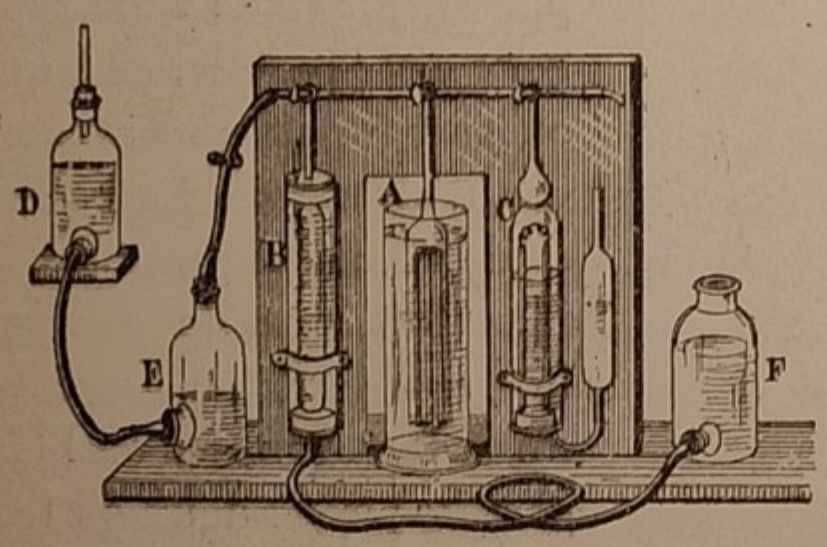

Fig. 90. — Grisoumètre normal de Coquillion.

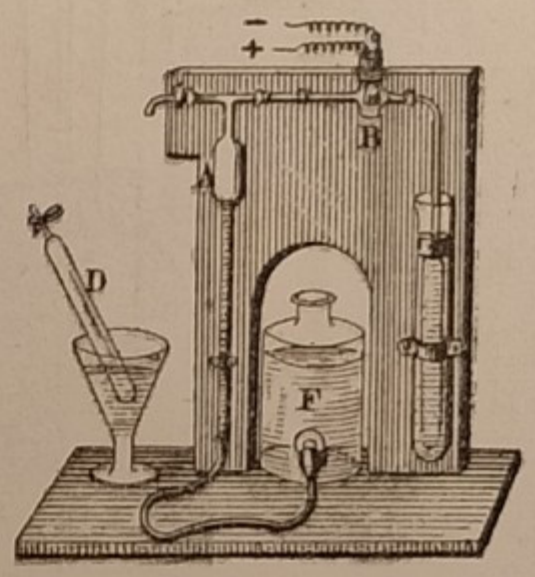

Fig. 91. — Grisoumètre de Coquillion modifié.

[Parmi les *grisoumètres* qui sont ou ont été employés en France, il convient de mentionner ceux de Coquillion et de Gréhant, ainsi que le grisoumètre et l'éprouvette à limite d'inflammabilité de H. Le Chatelier.

Dans le *grisoumètre de* Coquillion [1], dont la forme rappelle celle de l'appareil d'Orsat, la combustion du méthane est produite au moyen d'une spirale de palladium portée au rouge à l'aide du courant électrique, le mélange contenant le méthane ayant été préalablement additionné de la quantité d'oxygène nécessaire (dans le cas où la proportion d'oxygène contenue dans le mélange à analyser est insuffisante pour la combustion de tout le méthane). L'appareil (fig. 90) comprend tout d'abord un tube mesureur B entouré d'une enveloppe d'eau, gradué en cm^3 et fractions, et relié par un tube capillaire à une rampe horizontale également capillaire ; l'extrémité inférieure est en communication, au moyen d'un tuyau en caoutchouc, avec un flacon aspirateur F. L'absorbeur consiste en une cloche A plongeant dans une lessive de potasse et renfermant intérieurement des substances inertes destinées à augmen-

[1] *Comptes-rendus*, LXXXIII et LXXXIV.

ter les surfaces de contact. L'appareil à combustion est formé d'une cloche C fermée à sa partie inférieure par un bouchon en caoutchouc à trois trous dont deux livrent passage aux tiges verticales portant la spirale de palladium et servant de conducteurs de courant, et le troisième fait communiquer la cloche avec un réservoir servant de régulateur. Cette cloche est également reliée à la rampe par un tube capillaire. Chacune de ces diverses parties peut être isolée au moyen d'un robinet. Pour effectuer un dosage, on commence par remplir de liquide (eau ou mercure) les diverses parties de l'appareil, jusqu'au tube capillaire qui les relie, ce à quoi on arrive par une manœuvre convenable du robinet et du flacon aspirateur. On introduit alors le gaz dans le mesureur, on en détermine le volume et on le fait ensuite passer deux ou trois fois dans la cloche à combustion, dont le fil est porté au rouge blanc; on laisse refroidir le gaz dans la cloche et on en détermine de nouveau le volume dans le tube mesureur. Les deux mesures doivent être faites à la même pression. La diminution du volume divisée par deux donne la teneur en grisou du mélange analysé.

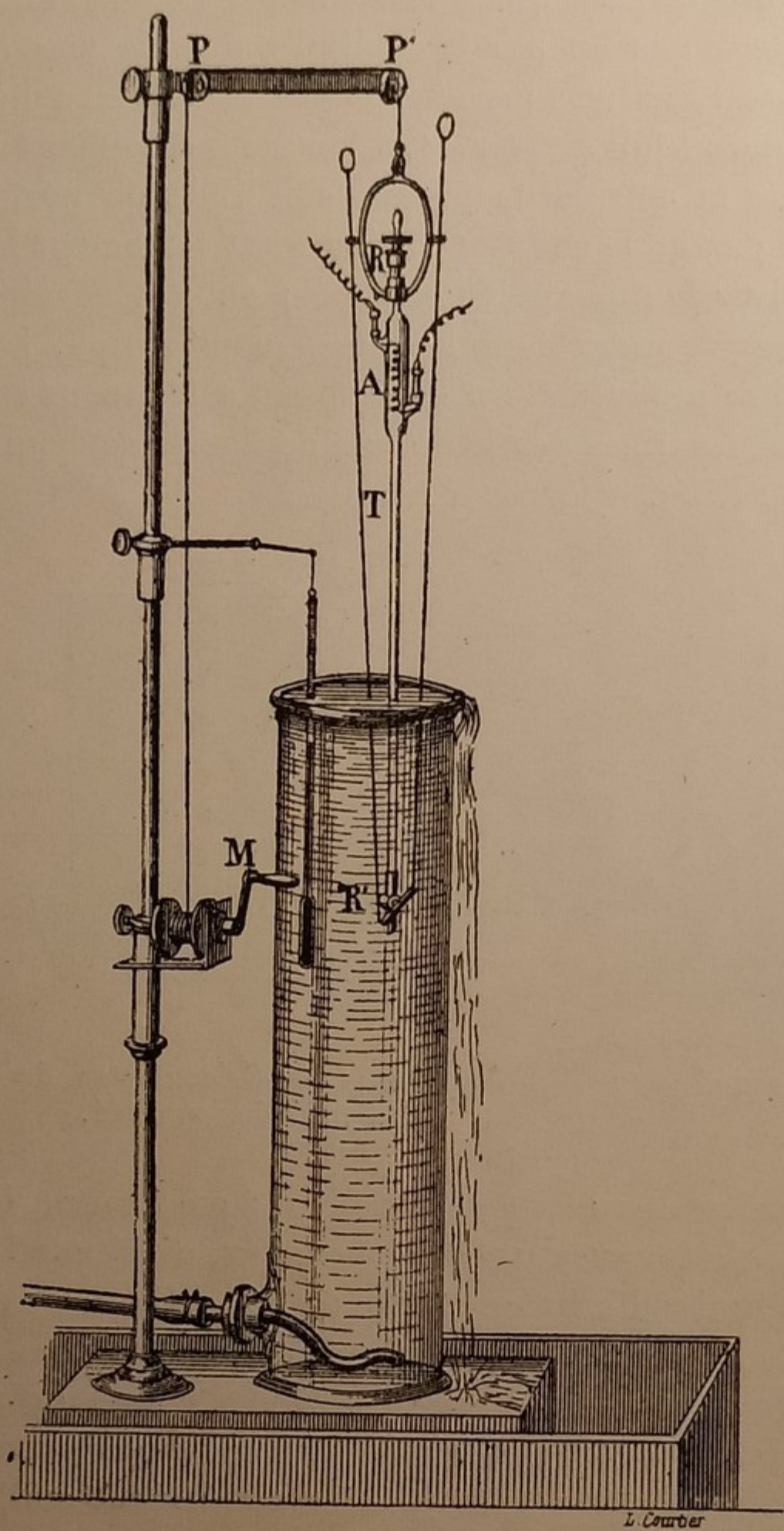

Fig. 92. — Grisoumètre de Gréhant.

L'approximation que permet d'atteindre cet appareil ne dépassant guère 1 p. 100, Coquillion a fait subir à son grisoumètre primitif différentes modifications. Dans certains de ses appareils modifiés, il a remplacé la chambre de combustion par une ampoule B (fig. 91), dans d'autres il a augmenté le nombre des vases à absorption, afin de permettre l'analyse complète des mélanges gazeux, et finalement il serait arrivé à construire un dispositif [1], à l'aide duquel on pourrait déterminer avec exactitude à 1/1000 près la teneur du gaz en grisou.

[1] *Comptes-rendus*, nov. 1895.

Le *grisoumètre de* Gréhant [1] consiste en une ampoule cylindrique A, (fig. 92), se terminant inférieurement par un tube vertical T, d'un diamètre extérieur de 7 mm. et divisé en 86 parties d'égal volume. Sur les parois de l'ampoule on a soudé deux tubes recourbés, dont l'axe solide est traversé par un fil de platine, offrant dans l'ampoule un enroulement en spirale. Dans ces tubes, on a versé du mercure, qui entoure les extrémités du fil de platine, et on attache avec des tubes en caoutchouc deux fils de cuivre recouverts de gutta-percha, dont les extrémités libres terminées par des bornes doivent recevoir le courant fourni par 8 éléments de Bunsen. Un robinet pointeau R est mastiqué à la partie supérieure de l'ampoule et l'extrémité inférieure du prolongement tubulaire de l'ampoule porte également un robinet R', que l'on manœuvre à l'aide de tiges en laiton disposées à cet effet. L'appareil est soutenu par un anneau fixé à une corde s'enroulant sur des poulies P,P' et qui peut être mise en mouvement à l'aide d'un petit treuil M, de façon à pouvoir être immergé complètement dans l'eau d'un vase cylindrique de 84 cm. de hauteur et d'un diamètre de 20 cm. ; l'eau arrive constamment dans ce vase à sa partie inférieure par un tube en plomb et se déverse à sa partie supérieure pour tomber dans un plateau en zinc, duquel elle s'écoule au dehors. Les lectures se font sous pression, le grisoumètre étant immergé depuis cinq minutes au moins, pour que les gaz aient exactement pris la température de l'eau (donnée par un thermomètre divisé en degrés et dixièmes de degré), qui ne doit pas varier pendant le cours d'un dosage.

Pour faire un essai, on commence par jauger l'appareil et dans ce but on le remplit complètement d'eau par immersion dans le cylindre, les deux robinets étant ouverts ; on soulève ensuite l'appareil et on l'essuie avec du papier buvard. On ouvre le robinet inférieur et on reçoit l'eau de l'ampoule et une ou deux divisions dans un vase exactement gradué, et on lit le volume. On fait ensuite écouler l'eau jusqu'à la division 80 et l'on fait une nouvelle lecture du volume écoulé. La différence des volumes et celles des divisions permettent de calculer le volume d'une division et de passer facilement au volume de l'ampoule, qui est égal au premier volume écoulé diminué de la valeur des deux ou trois premières divisions.

Le jaugeage achevé, il faut, avant de se servir de l'appareil pour les analyses, déterminer tout d'abord les diminutions de volume qui se produisent dans le grisoumètre avec 1 cm³ des divers gaz combustibles : oxyde de carbone, hydrogène ou méthane. A cet effet, on aspire dans l'appareil plein d'eau environ 1 cm³ du gaz combustible, mélangé avec de l'air en excès (15 cm³ environ) et contenu dans une petite cloche à robinet C (fig. 93), reliée au grisoumètre au moyen d'un tuyau en caoutchouc presque capillaire et plein d'eau. Lorsque tout le mélange gazeux est passé dans l'ampoule, on enlève la cloche et, pressant avec les doigts le tuyau en caoutchouc, on laisse pénétrer lentement de l'air en quantité suf-

[1] Gréhant, *Les gaz du sang*, p. 21.

fisante pour remplir l'ampoule et un nombre toujours à peu près le même de divisions du tube vertical inférieur. Cela fait, on visse le robinet supérieur et, laissant ouvert le robinet inférieur, on immerge le grisoumètre de façon que la surface du cercle ou bouton du robinet-pointeau coïncide avec le niveau de l'eau ; on fait à la loupe la lecture du volume occupé par le mélange gazeux, après quoi on porte 50 fois au rouge le fil de platine à l'aide d'un interrupteur ; au bout de cinq minutes, on mesure la réduction, puis on provoque encore l'incandescence, pour s'assurer qu'il ne se produit plus aucune contraction. La diminution de volume est rapportée au centimètre cube de gaz combustible introduit par un simple calcul proportionnel. Le grisoumètre de Gréhant offre une grande sensibilité, car 1 cm³ de méthane peut donner une contraction équivalente à 30 divisions environ, et il permet de doser exactement des quantités de méthane comprises entre 1/100 et 1/1000.

Gréhant a fait subir au grisoumètre qui vient d'être décrit des modifications qui permettent de mesurer les volumes gazeux à la pression atmosphérique et il a dans ce but établi l'instrument à demeure dans une cuve à eau ; au moyen d'une barre métallique horizontale fixée sur les parois de la cuve, il l'a mis en outre en communication par son robinet inférieur, à l'aide d'un tuyau en caoutchouc, avec un flacon de niveau au moyen duquel les gaz peuvent être ramenés à la pression atmosphérique et qui sert aussi pour aspirer dans l'ampoule le gaz à analyser contenu dans une cloche. On élimine ainsi les causes d'erreur résultant de la différence de niveau dans le tube gradué avant et après la combustion.

Le grisoumètre perfectionné de Gréhant est représenté par la figure 94. A est l'ampoule contenant la spirale de platine. *p* le robinet-pointeau ; *m* est un manomètre à eau à air libre, qui permet de reconnaître si le gaz contenu dans l'appareil se trouve exactement à la pression atmosphérique ce qui a lieu lorsque les deux niveaux de l'eau dans le tube en U, se trouvent dans un même plan horizontal ; *r* est le robinet inférieur, manœuvré au moyen de deux tiges de laiton comme dans l'appareil précédent ; *t* est le tube gradué, M le flacon de niveau mobile et T le treuil servant à l'élever ou à l'abaisser ; C est la cuve à eau à glaces parallèles, traversée par un courant d'eau entrant par *e* et s'écoulant par le tuyau *s*, où elle est amenée par un conduit vertical qui se trouve contre les parois de la cuve. Pour introduire le gaz à analyser dans l'appareil, on ouvre les deux robinets, l'inférieur et le pointeau *p*, après avoir enlevé le manomètre *m* ; en élevant ensuite convenablement le flacon M plein d'eau à l'aide du treuil, on remplit d'eau tout l'appareil et dès qu'il s'échappe quelques gouttes d'eau par le robinet-pointeau on ferme le robinet inférieur *r* ; on relie alors le robinet de la cloche contenant le gaz avec le robinet *p*, puis abaissant le flacon M et ouvrant le robinet *r*, le gaz de la cloche, par suite de la diminution de pression, passe tout entier dans le grisoumètre ; on enlève le caoutchouc, on ferme avec le doigt le robinet *p* et on laisse rentrer de

[1] *Le Génie civil*, XXXI, 197 (1897). Voyez aussi Gréhant, *L'oxyde de carbone*, p. 30.

l'air pur pour remplir l'ampoule et la plus grande partie du tube gradué, puis on ferme *p* et on y adapte le manomètre *m*. On fait alors mouvoir le flacon M, après avoir dévissé *p*, de façon à égaliser le niveau dans M et dans le tube du grisoumètre. On fait alors la lecture du volume occupé par le gaz, puis on ferme complètement *p*, en laissant le manomètre *m*, et, à l'aide d'une poire en caoutchouc fixée par un bouchon sur le flacon M, on exerce sur l'eau qu'elle renferme une pression qui se transmet dans le grisoumètre et fait monter le niveau de l'eau jusqu'à l'origine des divi-

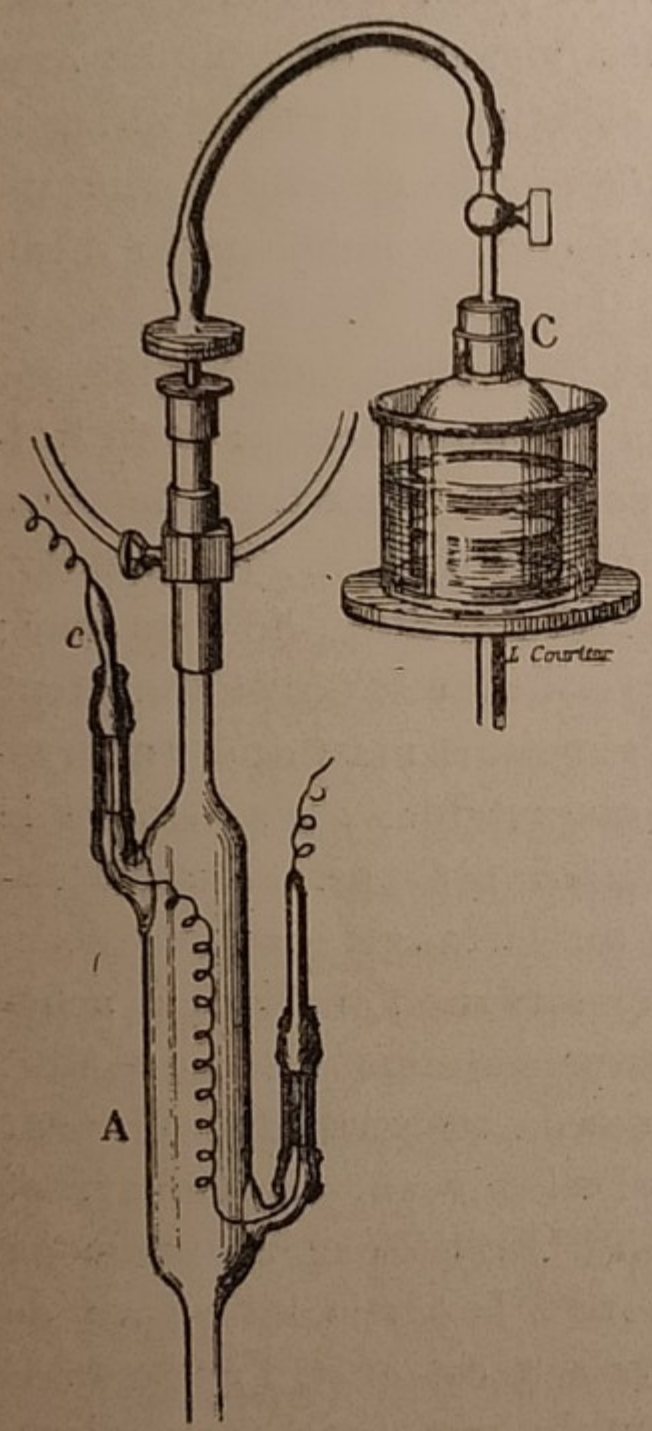

Fig. 93. — Ampoule du grisoumètre de Gréhant et cloche pour son remplissage.

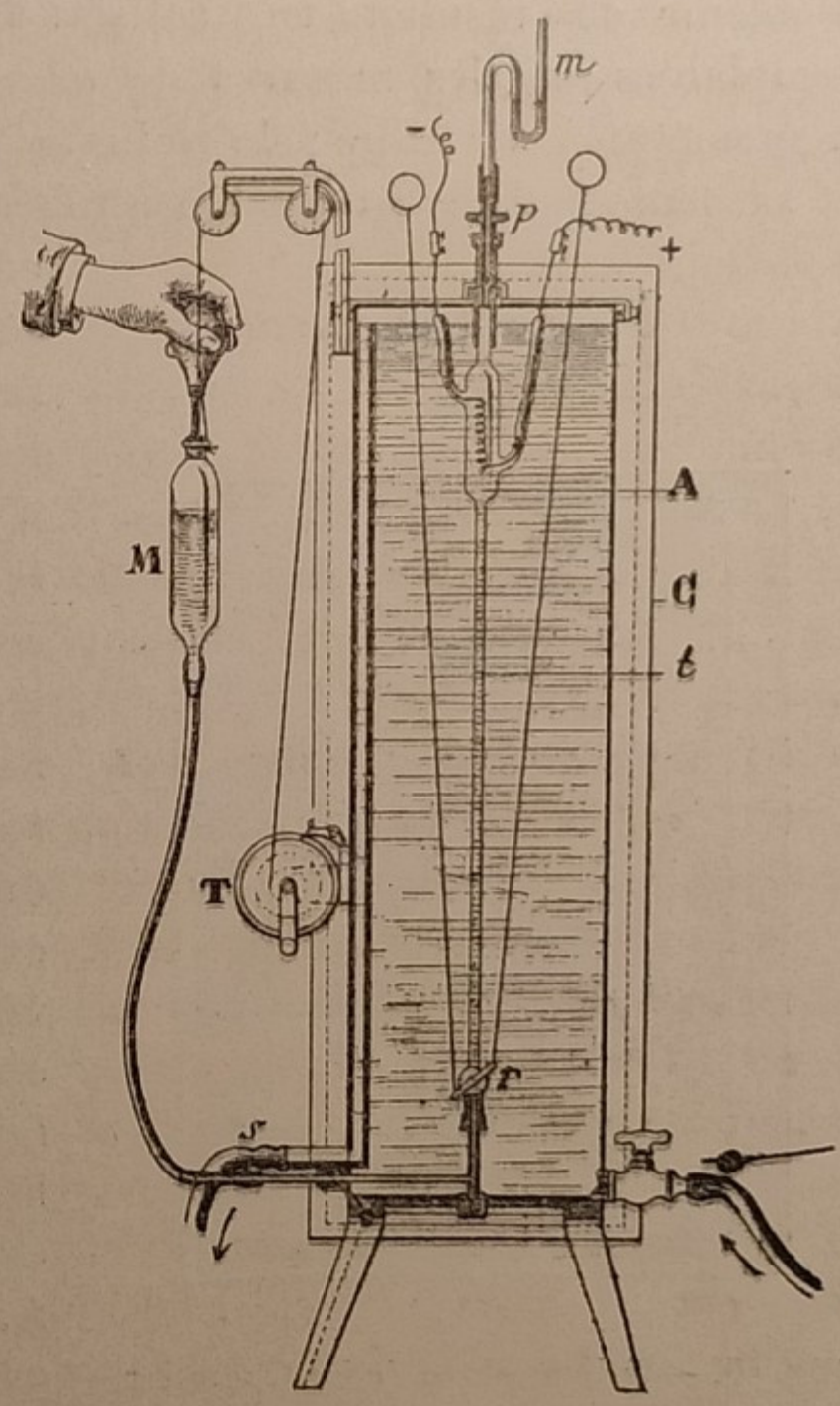

Fig. 94. — Grisoumètre perfectionné de Gréhant.

sions du tube, puis on ferme le robinet inférieur et l'on procède alors à la combustion comme avec l'appareil primitif ; lorsqu'elle est terminée, on attend cinq minutes environ, puis on ouvre le robinet inférieur, l'eau monte et l'on mesure la réduction après avoir ramené le gaz à la pression atmosphérique au moyen du flacon M.

Gréhant[1] a également fait construire un grisoumètre plus simple que les deux dispositifs que nous venons de décrire, mais avec une ampoule d'une plus grande capacité (202 cm³, au lieu de 43 cm³ 8). L'ampoule, également pourvue dans son axe d'une spirale en platine, porte à sa par-

[1] N. Gréhant, *L'oxyde de carbone*, p. 157.

tie supérieure un robinet pointeau et elle est maintenue par une barre métallique au centre d'un cylindre en laiton étamé : ce cylindre est supporté par trois tiges assez longues et son fond est fermé par un bouchon traversé par le tube de verre portant les divisions et muni inférieurement d'un robinet permettant de mettre le grisoumètre en communication avec un flacon de niveau. Cet appareil est manœuvré exactement comme le précédent.

Grisoumètre de H. Le Châtelier [1]. — Dans cet appareil très simple (qui dérive du grisoumètre de Coquillion) et permettant malgré cela d'obtenir des résultats très satisfaisants, les mesures de volume sont remplacées par des mesures de pression, effectuées à l'aide d'un petit manomètre à air libre ; le volume occupé par le gaz reste constant et sa température est rendue uniforme par une grande masse d'eau entourant l'appareil. Celui-ci ne possède qu'une seule capacité close, qui sert à la fois de mesureur et de brûleur et consiste en un tube de verre A (fig. 95) de 20 mm. de diamètre intérieur et 100 mm. de longueur ; ce tube est fermé supérieuremement par une garniture mastiquée en ferro-nickel inoxydable, où se trouve le robinet à pointe R, servant à l'introduction du mélange gazeux et à son expulsion lorsque l'analyse est achevée, et supérieurement, le tube A est obturé par du mercure, dont on peut faire varier le niveau, en manœuvrant le flacon F, relié par un tuyau en caoutchouc à la partie inférieure de A, rétrécie à cet effet. Le flacon F contenant du mercure communique en même temps avec un tube vertical ouvert T, jouant le rôle de manomètre à air libre, à l'aide duquel on détermine la pression de la masse gazeuse enfermée dans l'appareil. La garniture métallique du tube A est en outre traversée par deux conducteurs en platine t et t', dont un isolé, qui sont reliés par la spirale en fil fin de platine S, dont l'incandescence doit provoquer la combustion du gaz. L'un des conducteurs, qui descend un peu au-dessous de la spirale est terminé par une pointe, à laquelle on fait affleurer le mercure pour ramener la masse gazeuse à un volume invariable.

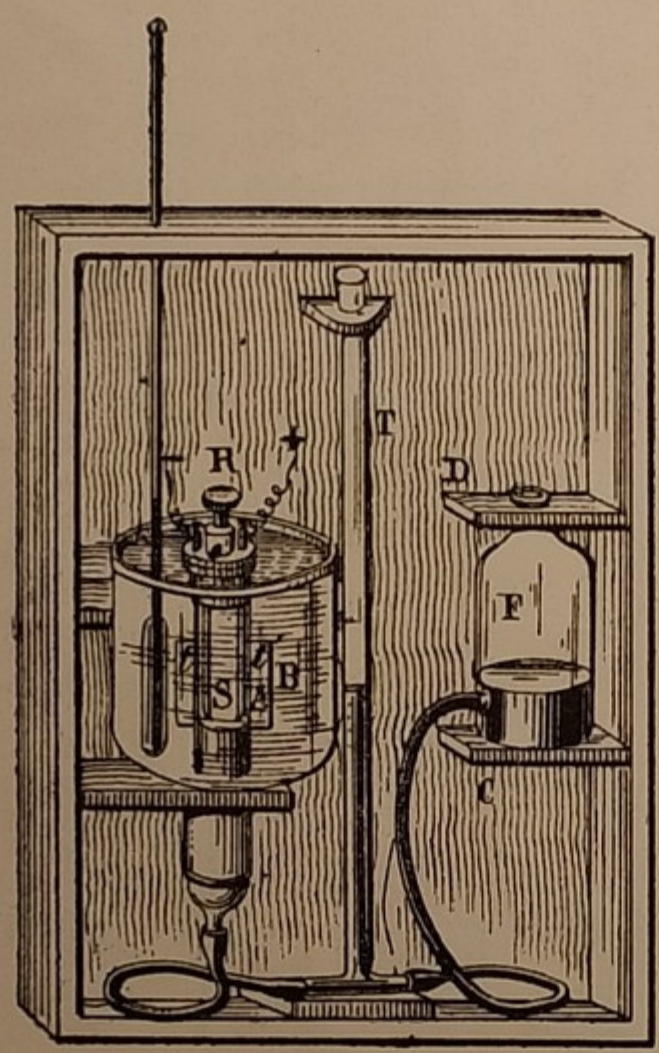

Fig. 95. — Grisoumètre de Le Châtelier.

Pour faire une expérience, on ouvre le robinet R, puis on fait affleurer le mercure à la pointe du conducteur et on lit la division h, marquée par

[1] *Annales des Mines*, 9e série, II, 469 ; *Annales de chimie et de physique*, 6e série, XXIX (1893).

le niveau du mercure dans le manomètre. On chasse alors l'air en élevant le flacon F (que l'on place sur la planchette D) et l'on met le robinet R en communication avec le récipient contenant l'air à analyser, à l'aide d'un tuyau en caoutchouc court et étroit. On abaisse alors le flacon F, de façon à faire pénétrer le gaz dans l'appareil, jusqu'à ce que le niveau du mercure soit dans le voisinage de la pointe, sans se préoccuper de le faire affleurer exactement, puis on attend cinq minutes, afin que l'équilibre de température s'établisse entre le gaz introduit et l eau entourant le tube A. On lit alors la température t à 1/10 de degré près, au moyen du thermomètre plongeant dans l'eau de B et on mesure la pression de la masse gazeuse. Dans ce but, on fait exactement affleurer le mercure à la pointe, en ayant soin de se placer devant une fenêtre ou une lumière qui éclaire vivement la surface du mercure par l'échancrure pratiquée derrière B dans la paroi de la boîte contenant l'appareil ; on note alors la hauteur h' du mercure dans le manomètre et la pression atmosphérique H à ce moment. On produit alors l'incandescence de la spirale de platine, de façon à provoquer la combustion. Le fil doit être porté pour cela à une température comprise entre 1.300 et 1.600°; on reconnaît que l'on a atteint le degré de chaleur convenable, lorsque la spirale est assez brillante pour émettre des rayons lumineux, mais pas assez cependant pour que l'œil ne puisse distinguer les différentes spires. On maintient l'incandescence pendant 15 secondes environ, puis on l'interrompt pendant quelques secondes, pour la reproduire de nouveau. Après avoir laissé pendant 10 minutes l'équilibre de température se rétablir, on note la température t' de l'eau et la hauteur h'' du mercure.

La proportion x de méthane contenue dans 100 volumes du mélange inital est donnée par l'expression :

$$x = 1/2\left(\frac{h' - h''}{H + h' - h''} - \frac{t - t'}{t + 273}\right) \times \frac{t + 273}{t' + 273},$$

ou, pratiquement avec une erreur négligeable, par l'expression :

$$x = 1/2\,\frac{h' - h''}{H + h' - h''}.$$

Cette méthode ne peut convenir que pour les mélanges d'air et de grisou contenant un excès d'oxygène suffisant pour la combustion complète, c'est-à-dire avec une teneur en grisou inférieure à 10 o/o.

Le grisoumètre de Le Chatelier est employé dans le bassin du Pas-de-Calais (à Liévin, Dourges, Drocourt, Nœux), ainsi qu'à Lens, où on s'en sert concurremment avec l'appareil de Lebreton et dans le département de Saône-et-Loire, aux mines de Blanzy.

Eprouvette de Le Châtelier à limite d'inflammabilité [1]. — Cet appareil permet de doser rapidement le grisou à 0,1 o/o près avec un échantillon de 1 litre d'air recueilli dans la mine. Il est basé sur le fait, décou-

[1] *Annales des mines*, 8e série, XIX, 396 (1891).

vert par l'ingénieur américain SHAW, que chaque gaz inflammable a une *limite propre d'inflammabilité*, c'est-à-dire que la proportion minima de gaz qui doit être mêlée à l'air pour obtenir un mélange combustible est une grandeur rigoureusement définie, susceptible d'être mesurée avec précision. Cette limite est la suivante pour les principaux gaz combustibles :

Grisou pur (méthane) . . .	6 o/o
Gaz d'éclairage (gaz moyen) .	8 »
Hydrogène.	10 »
Oxyde de carbone	16 »

Si au lieu d'ajouter un gaz combustible, le grisou, par exemple, à de l'air pur, on l'ajoute à de l'air déjà chargé de grisou, il faudra en ajouter une moindre quantité pour atteindre la limite d'inflammabilité ; du volume de gaz ainsi ajouté, on pourra déduire par différence celle qui existait dans le mélange primitif.

Quand on opère sur un mélange d'air et de deux gaz combustibles différents, l'expérience montre que le mélange devient inflammable lorsque les proportions respectives de chaque gaz satisfont à la relation :

$$\frac{n}{N} + \frac{n'}{N'} = 1,$$

en appelant n et n' les volumes des deux gaz combustibles mêlés à une quantité d'air convenable pour faire 100 volumes de mélange ; N et N' les limites d'inflammabilité particulières à chacune de ces deux gaz.

Pour déterminer la proportion du grisou contenu dans l'air, il suffit donc d'ajouter du gaz d'éclairage ou du méthane à cet air, jusqu'à ce qu'il devienne inflammable. Si l'on appelle n le volume du gaz combustible ajouté à l'air de la mine pour avoir 100 volumes d'un mélange à la limite d'inflammabilité, N le volume du même gaz qu'il faudrait ajouter à de l'air pur pour avoir 100 volumes de mélange à la limite d'inflammabilité, le volume n' du grisou contenu dans $100 - n'$ volumes de l'air de la mine (supposé contenir seulement du méthane pur) est donné par la formule précédente, en y faisant $N' = 6$, et le volume x de grisou contenu dans 100 volumes de l'air de la mine est, par conséquent :

$$x = 6\left(1 - \frac{n}{N}\right) \cdot \frac{100}{100 - n}.$$

C'est avec ces données que l'on obtient la teneur en grisou, au moyen de l'éprouvette de LE CHATELIER, dont la disposition et le maniement seront décrits à la fin de ce chapitre, à propos de l'analyse de l'air des mines].

Exemples de calculs des analyses.

I. *Gaz des fumées.* — Dosage de l'acide carbonique, de l'oxygène, de l'oxyde de carbone dans l'appareil d'ORSAT. En employant 100 cm³ de gaz, un calcul particulier n'est pas nécessaire, les quantités de gaz absorbées représentant les teneurs p. 100.

II. *Gaz de gazogènes.* — Dosage de l'acide carbonique, de l'oxygène, de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène dans l'appareil d'ORSAT-LUNGE. On a employé 100 cm³ de gaz.

Niveau dans le tube mesureur : 0,0.

2,7 après absorption de CO^2 (2,7 à 0) = 2,7 o/o CO^2
2,7 » » O (2,7 à 2,7) = 0,0 » O
30,8 » » CO (20,8 à 2,7) = 28,1 » CO.

Niveau après l'aspiration d'air : 0,6.

30,8 à 0,6 = 30 cm³ 2 d'air

Niveau après la combustion avec amiante palladié : 11,0.

11,0 à 0,6 = 10 cm³ 4 de contraction.

Niveau après l'absorption de CO^2 : 12,0.

12,0 à 11,0 = 1 cm³ d'acide carbonique.

Le calcul est effectué comme il est indiqué à la page 142.

$CO = CO^2$ (1,0 = 1,0) = 1,0 o/o CO,
$H = (K - 1/2\,CO^2)\,2/3$ (10,4 — 0,5). 2/3 = 6,6 o/o H.

Comme résidu, il reste de l'azote y compris un peu de méthane : 61,6 o/o Az.

III. *Gaz de hauts fourneaux ou gaz de gazogènes.* — Dosage de l'acide carbonique, de l'oxygène, de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et du méthane dans l'appareil d'ORSAT-WENCÉLIUS avec deux tubes mesureurs. On a employé dans le tube A 100 cm³ d'air, dans le tube B 50 cm³ de gaz.

Niveau en A 0,0, en B 50,0 au début,
» 0,0 » 56,4 après absorption de CO^2
(56,4 — 50) = 6 cm³ 4 CO^2
» 0,0 » 57,7 après absorption de O
(56,7 — 56,4) = 0 cm³ 3 O.

Pour la combustion on a 100 cm³ + 43 cm³ 3 de résidu gazeux = 143 cm³ 3.

Niveau en A 16,7, en B 50,3 après la combustion
(100 — 16,7) + (100 — 50,3) = 133,0
(143,8 — 133,0 = 10 cm³ 3 de contraction).

Niveau en A 23,4, en B 56,8 après absorption de CO^2
(23,4 — 16,7) + (56,8 — 50,3) = 13 cm³ 2 CO^2.

Niveau en A 29,8, en B 63,0 après absorption de O en excès

$$(29,8 - 23,4) + (63,0 - 56,8) = 12 \text{ cm}^3\ 8\ \text{O},$$

Résidu gazeux dans les tubes mesureurs $(100 - 29,8) + (100 - 63,0) = 107$ cm³ 3 Az.

De l'azote trouvé, 79 cm³ 3 proviennent de 100 cm³ d'air, il y a par conséquent dans le gaz $(107,2 - 79,3) = 27$ cm³ 9 Az.

On peut aussi calculer l'oxygène consommé : 20 cm³ 7 proviennent de 100 cm³ d'air ; on a trouvé comme excès 12 cm³ 6 ; la consommation d'oxygène s'élève par conséquent à 8 cm³ 1. A l'aide de ces nombres, on peut calculer CO, H, CH^4, d'après les schémas III *a* et III *b*. D'après la première méthode, nous obtenons :

$$\begin{aligned} H &= K - O & (10,3 - 8,1 &= 2 \text{ cm}^3\ 2\ H, \\ CO &= 4/3\ CO^2 + 1/3\ K - O & (17,6 + 3,44 - 8,1) &= 12 \text{ cm}^3\ 94\ CO, \\ CH^4 &= O - 1/3\ (CO^2 + K) & (8,1 - 4,4 - 3,44) &= 0 \text{ cm}^3\ 26\ CH^4. \end{aligned}$$

Comme on n'a employé que 50 cm³ de gaz, il suffit pour avoir la teneur o/o de doubler les nombres ; on obtient alors :

12,80 o/o	CO^2	0,60 o/o	O	4,40 o/o	H,
0,52 »	CH^4	25,88 »	CO	55,80 »	Az.

IV. *Gaz de fours à coke, gaz mixte, demi-gaz à l'eau, gaz d'éclairage, etc.* — Dosage de l'acide carbonique, des hydrocarbures lourds, de l'oxygène, de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène, du méthane, de l'azote.

a. Dans l'appareil de Hahn ou de Hankus avec combustion fractionnée de l'hydrogène. On a employé 100 cm³.

Niveau 1,5 après absorption de CO^2 $(1,5 - 0,0) = 1,5$ o/o d'acide carbonique,

Niveau 5,3 après absorption de C^mH^n $(5,3 - 1,5) = 3,8$ o/o d'hydrocarbures lourds,

Niveau 5,6 après absorption de O $(5,6 - 5,3) = 0,3$ o/o d'oxygène,

Niveau 13,0 après absorption de CO $(13,0 - 5,6) = 7,4$ o/o d'oxyde de carbone.

Le résidu gazeux s'élève à $(100 - 13) = 87$ cm³. De ce résidu on a pris pour la combustion 12 cm³ 5 et ajouté de l'air :

Niveau 0,5 $(100 - 12,5 - 0,5) = 87$ cm³ d'air,

» 10,80 après combustion de l'hydrogène avec amiante palladié $(10,80 - 0,5) = 10,30$ de contraction,

» 21,00 après combustion du méthane avec la spirale de platine $(21,00 - 10,80 = 10,20$ de contraction),

» 26,10 après absorption de CO^2 $(26,10 - 21,00) = 5,1$ d'acide carbonique,

H $= 2/3\ K\ 2/3\ (10,3) = 6,87$ dans 12 cm³ 5,
par conséquent, dans 87 cm³ 47,80 o/o d'hydrogène,

$CH^4 = CO^2$ ou $1/2\ K = 5,10$ dans 12 cm³ 5,
par conséquent, dans 87 cm³ 35,50 o/o de méthane,

Az $= (12,5 - 11,97) = 0,53$ dans 12 cm³ 5,
par conséquent dans 87 cm³ 3,70 o/o d'azote.

b. Dosage des mêmes éléments dans les appareils de FIEBER, de NEUMANN (explosion) ou les grisoumètres (pp. 172 et 178) et autres appareils avec spirale de platine ou capillaire, sans combustion préalable de l'hydrogène. 100 cm³ du même gaz que précédemment, absorption et mélange avec de l'air comme plus haut.

Niveau avant la combustion 0,5 (par explosion ou par spirale de platine),

Niveau après la combustion 21,0 (21 — 0,5) = 20,5 de contraction,

Niveau après absorption de CO^2 26,10 (26,1 — 21,0) = 5,1 d'acide carbonique.

$CH^4 = CO^2 = 5$ cm³ 10 dans 12 cm³ 5,
par conséquent, dans 87 cm³ = 35,5 o/o de méthane,

$H = (K - 2\,CO^2)\ 2/3\ (20,5 - 10,2)\ 2/3 = 6,87$ dans 12 cm³ 5,
par conséquent, dans 87 cm³ = 47,80 o/o d'hydrogène,

$Az = 12,5 - (6,87 + 5,10) = 0.53$ dans 12 cm³ 5,
par conséquent, dans 87 cm³ = 3,70 o/o d'azote.

Dans toutes les combustions de ce genre, il faut toujours faire en sorte qu'il y ait un excès d'oxygène suffisant; c'est pour cela que l'on devrait pas ajouter au résidu gazeux avec le gaz de gazogènes moins de 120 o/o d'air, avec le gaz mixte et le demi-gaz à l'eau pas moins de 150 o/o et avec le gaz à l'eau au moins 360 o/o.

[V. *Analyse d'un mélange gazeux composé d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, de méthane et d'hydrogène avec l'appareil de L. Vignon* (voy. p. 174).

Détermination de l'espace nuisible ε. On a trouvé $\varepsilon = 2,4$, $\alpha = 0,5$ $\beta = 1,9$.

Volume initial A : 100 divisions.

Par absorption, trouvé : acide carbonique $v_1 = 2$, oxygène $v_2 = 1,5$; résidu = 96,5.

35 divisions sont conservées sur 96,5 et reçoivent 70 d'oxygène.

Après explosion, volume 47,8, d'où contraction K = 105 — 47,8 = 57,2.

Par absorption, acide carbonique 17,8, volume restant 30.

Après deuxième explosion 28,3, K = 1,7.

Acide carbonique 0,3, oxygène 20,3. Résidu 7,7.

Analyse de l'oxygène employé sur 70 divisions : acide carbonique 0, oxygène 61,10, azote 8,9.

D'où $N + \alpha = 8,9 + 0,5 = 9,4$.

D'après cela : $A + \varepsilon = 102,4$. $A - (v_1 + v_2 - \alpha) + \beta = 100 - (2 + 1,5 - 0,5) + 1,9 = 98,9$, dont nous prenons pour l'explosion $B + \varepsilon = 35 + 2,4 = 37,4$, d'où $\gamma = \frac{1,9 \times 37,4}{98,9} = 0,71$.

L'oxygène laisse en résidu $N + \alpha = 9,4$.

Le gaz laisse en résidu $R + \varepsilon - \gamma = 7,7 + 2,4 - 0,71 = 9,39$.

Il ne renferme donc pas d'azote.

En résumé nous avons : acide carbonique trouvé . . . . 2.

oxygène $1,5 - \alpha = 1,5 - 0,5 = 1$.

$$V_1 = B + \varepsilon - \gamma = 35 + 2,4 - 0,71 = 36,69.$$

$$n = 17,8 + 0,3 = 18,1.$$

$$K = 57,8 + 1,7 = 58,9.$$

D'où on tire :

$$c = \frac{n - 2\,K + 3\,V}{3} = 3,45 \text{ (oxyde de carbone)},$$

$$m = \frac{2\,n - 3\,V + 2\,K}{3} = 14,65 \text{ (méthane)},$$

$$h = V_1 - n = 18,59 \text{ (hydrogène)}.$$

On calcule $A - (V_1 + V_2 - \alpha) = 97$, puis pour A, on obtient finalement :

Acide carbonique. . .	2,00
Oxygène.	1,00
Oxyde de carbone. . .	9,12
Méthane.	38,73
Hydrogène	49,15
Azote	0,00
	100,00

Pour bien comprendre le calcul de cette analyse il est indispensable de se reporter à ce qui a été dit à la page 174 et suiv.]

Méthodes spéciales pour l'analyse de différents mélanges gazeux.— Gaz des fumées.— Dans tous les dispositifs de chauffage, le but final est l'utilisation aussi complète que possible de l'énergie contenue dans le charbon en combustion. L'utilisation complète aussi bien lors de la combustion directe du charbon dans les foyers ordinaires que lors de la combustion indirecte après sa transformation dans le gazogène, est atteinte lorsque tout le carbone est brûlé à l'état d'acide carbonique. Comme 1 kg. de carbone en se transformant lors de sa combustion en oxyde de carbone dégage 2.473 calories et que l'oxyde de carbone en se transformant lui-même par combustion en acide carbonique développe 5.607 autres calories, il est évident que de la portion du charbon que la combustion ne transforme pas en acide carbonique, mais seulement en oxyde de carbone, deux tiers de la puissance calorifique se perdent sans aucun profit. Ainsi s'explique l'importance économique du contrôle des gaz des fumées.

Mais il est tout à fait impossible de brûler un combustible avec la quantité d'air théoriquement nécessaire, et l'on doit par suite employer un excès d'air. Si cet excès est trop petit, on trouve de l'oxyde de carbone dans les gaz des fumées (cela peut provenir de la scorification de la grille ou de la trop grande épaisseur de la couche de charbon); s'il est trop grand, l'effet calorifique est diminué par le refroidissement. Si l'on connaît la composition du combustible, on peut calculer combien les gaz de la fumée doivent contenir d'acide carbonique ; mais ce cas se présentera

très rarement. Au contraire, en déterminant la teneur en oxygène des gaz de la fumée, on peut savoir à chaque instant si la combustion se passe régulièrement. On obtient les meilleurs résultats avec une quantité à peu près 1,3 fois aussi grande que la quantité théoriquement nécessaire. Il y a alors dans le gaz en nombre rond 5 o/o d'oxygène. Le tableau suivant donne les proportions de l'excès d'air et de la teneur en oxygène des gaz :

Facteurs de la quantité d'air	Vol. p. 100 d'oxygène	Facteurs de la quantité d'air	Vol. p. 100 d'oxygène
1,0	0,0	1,8	9,3
1,1	1,9	1,9	9,9
1,2	3,5	2,0	10,5
1,3	4,8	2,1	11,0
1,4	6,0	2,2	11,4
1,5	7,0	2,3	11,8
1,6	7,9	2,4	12,2
1,7	8,6	2,5	12,6

Avec les foyers ordinaires, la teneur des gaz en acide carbonique ou en oxygène n'est pas toujours la même. Lors de l'addition d'une nouvelle charge de charbon, la teneur des gaz en oxygène s'abaisse, celle en acide carbonique augmente ; lorsque le charbon a perdu ses gaz, le rapport change. C'est pour cela que l'on ne peut se rendre un compte exact de la marche du chauffage qu'en faisant plusieurs analyses successives. Les gaz des foyers à grille doivent contenir en bonne marche de 12 à 15 o/o environ d'acide carbonique ; lorsqu'on se sert de gazogènes, ils doivent en renfermer de 15 à 20 o/o. Si l'on effectue l'analyse des gaz dans l'appareil d'Orsat (p. 167), on dose généralement l'acide carbonique, l'oxygène et l'on essaie pour oxyde de carbone. Mais il suffit, d'après les indications précédentes, de doser l'acide carbonique et l'oxygène ou l'un des deux gaz[1]. Les appareils mécaniques pour l'analyse des gaz dont il sera question plus loin ne dosent que l'acide carbonique. Il a été imaginé pour la détermination automatique de la teneur en acide carbonique des gaz de combustion toute une série de dispositifs ; les uns sont de véritables appareils à absorption, les autres utilisent le poids spécifique des gaz, d'autres enfin certains phénomènes se produisant dans une flamme en combustion.

Le dispositif imaginé par L. Craig[2] et désigné sous le nom de *Combustion Tester* est très simple. Il se compose essentiellement de deux compteurs à gaz synchrones, avec vase à absorption placé entre eux deux et contenant de la chaux sodée. Le premier compteur indique la quantité

[1] Si l'on ne doit doser que l'oxygène, il faut employer le phosphore comme agent absorbant.

[2] Neumann, *Gasanalyse und Gasvolumetrie*, p. 113.

de gaz qui l'a traversé, le second cette même quantité après absorption de l'acide carbonique ; la différence des nombres de tours correspond directement à l'acide carbonique absorbé.

Un autre appareil de contrôle des gaz de la fumée a été construit par Arndt sous le nom de *mesureur de l'effet calorifique « Ados »*; cet appareil très ingénieux et dont le fonctionnement ne laisse rien à désirer, est maintenant très employé. Il se compose de trois parties principales : le moteur, qui est actionné par le tirage de la cheminée, les pompes à gaz et l'appareil à absorption proprement dit. La figure 96 montre la disposition du

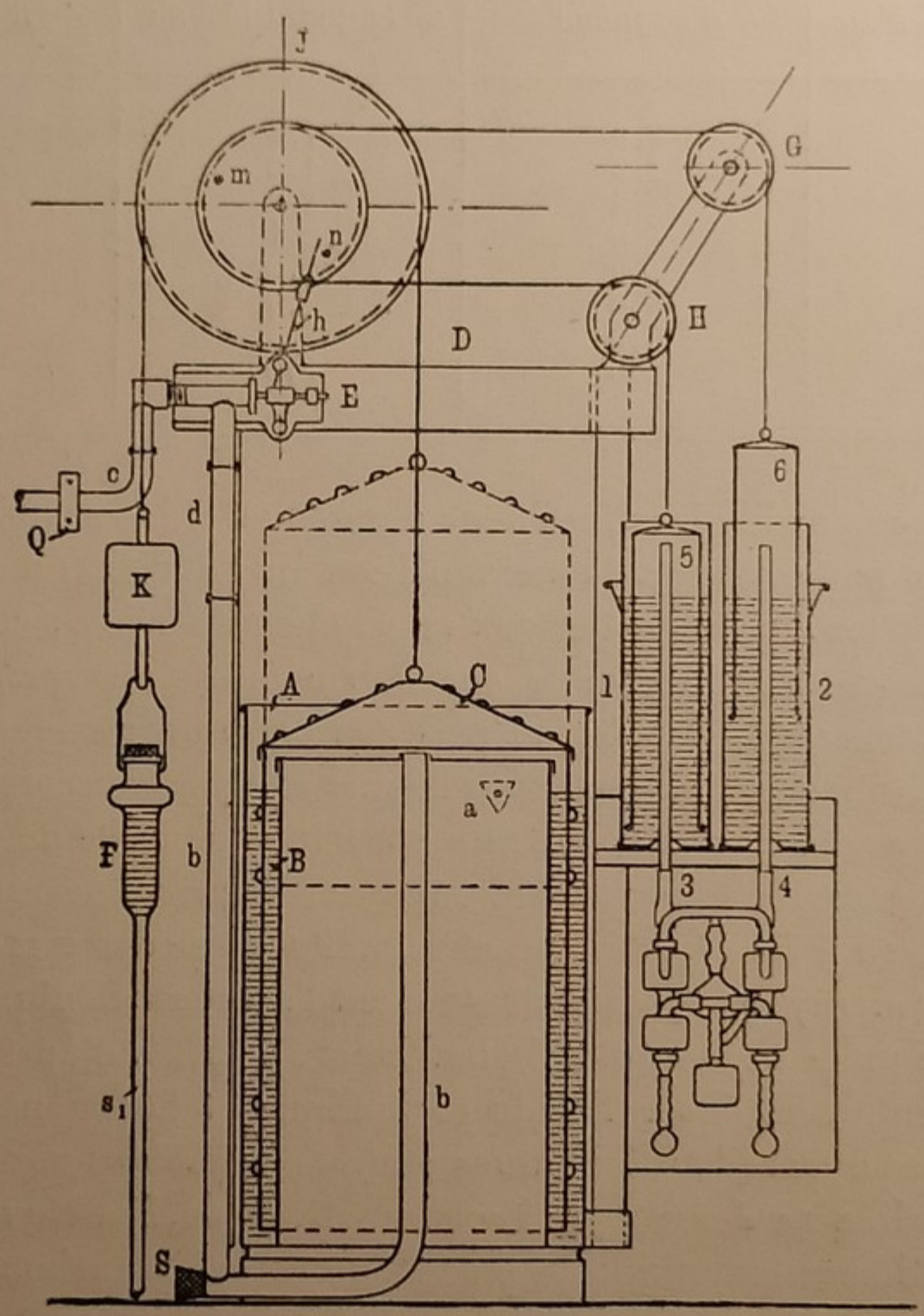

Fig. 96. — Appareil de Arndt ; moteur et pompes à gaz.

moteur et des pompes. A est un réservoir rempli d'eau jusqu'à la marque *a* ; il renferme intérieurement un cylindre creux B, traversé par un tuyau d'aspiration *b*. La cloche C plonge dans le liquide obturateur. Un support en bois porte la soupape à air E et les poulies J, G, H. Le tuyau *c* fait communiquer la chambre à air de la soupape E avec la cheminée. La soupape étant fermée, le tirage de la cheminée produit, par les tubes *d* et *b*, sous la cloche C une dépression qui la fait baisser. Sur la poulie J, se trouvent deux taquets, qui poussent le levier *h* alternativement à droite et à gauche. Lorsque la soupape est ainsi ouverte, l'aspiration sous

la cloche C cesse et celle-ci est remontée par un poids K, jusqu'à ce que le taquet *m* rabatte le levier et ferme la soupape. On peut au moyen de la pince Q régler le tirage et à l'aide de l'obturateur S mettre l'appareil au repos. Les pompes se composent des vases 1 et 2, des tubes d'aspiration

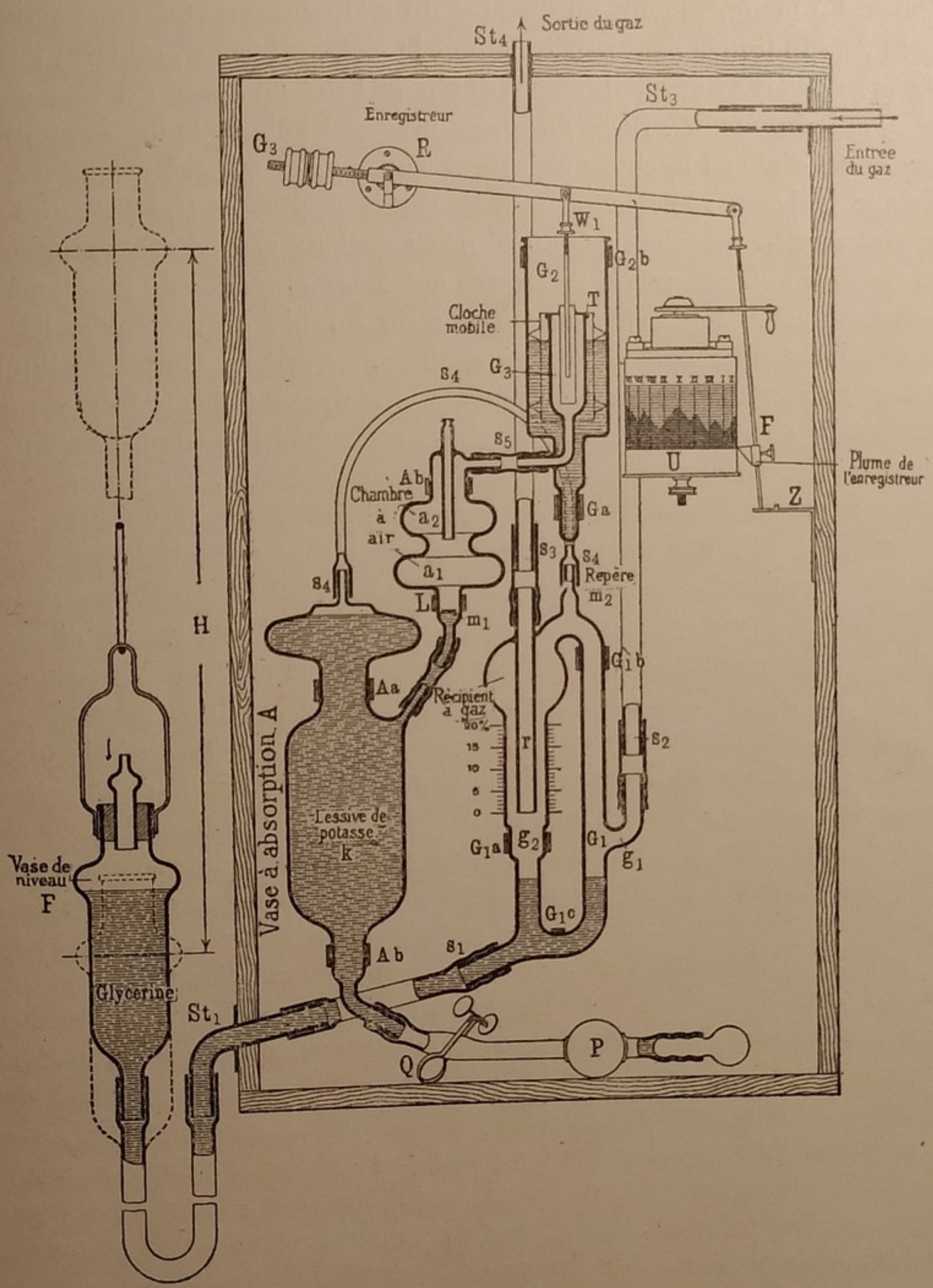

Fig. 97. — Appareil de Arndt ; absorbeur.

3 et 4 et des cloches 5 et 6. Les cloches sont soulevées et abaissées alternativement par le moteur des pompes. Lorsqu'une cloche est soulevée, le gaz (à droite) est aspiré dans la soupape 7, lorsqu'elle s'abaisse il est refoulé par la soupape 8 et le tube 9 vers l'appareil à gaz. Comme liquide obturateur, on emploie de la glycérine, comme dans l'appareil à absorption.

La figure 97 représente le schéma de ce dernier appareil. Le flacon F est le vase de niveau, qui à des intervalles déterminés est soulevé de la hauteur H par le moteur. Le gaz à analyser pénètre à droite par l'ajutage moyen St_3 et il se rend dans le récipient qui se trouve dans le milieu. Lorsque le flacon F est à son niveau le plus bas, le liquide obturateur est à la marque m_1, au-dessous du récipient à gaz. Le gaz arrivant par la voie indiquée peut pénétrer dans le récipient par G_1b et G_1c ; l'excès de gaz se dégage dans l'atmosphère par le tube de verre g_2, en passant par S_3 et l'ajutage St_4. Si le flacon de niveau est élevé, le liquide obturateur ferme d'abord la communication entre g_1 et g_2, comme on peut le voir sur le dessin ; le flacon étant élevé encore plus haut, l'accès des gaz arrivant par St_3 est également supprimé en g_1. Ceux-ci pénètrent maintenant dans le vase obturateur qui se trouve entre les soupapes de refoulement, ils surmontent la légère contre-pression du liquide obturateur et par un ajutage ils s'échappent dans l'atmosphère. En même temps, le liquide obturateur ascendant ferme en g_2 dans le récipient à gaz le tube r_1 ; à ce moment, il y a enfermé sous la pression atmosphérique dans le récipient à gaz G_1 et en G_1b exactement 100 cm³ de gaz de fumée. En élevant encore plus le flacon de niveau, la glycérine monte jusqu'à la marque m_2 et, par le tube capillaire S_4, elle refoule du vase mesureur les 100 cm³ de gaz dans le vase à absorption A rempli de lessive de potasse. Celle-ci monte par r_2 dans les chambres supérieures a_1 et a_2, elle empêche ainsi l'air contenu dans a_1 et a_2 de pénétrer en g_2 et par le tube souple S_5 elle refoule l'air accumulé en a_2 sous la cloche T, mobile dans de la glycérine. La cloche se soulève et met en mouvement un appareil enregistreur équilibré R, dont la plume inscrit la grandeur de la course de la cloche sur une bande de papier qui est mise en rotation par un mouvement d'horlogerie U. Le tambour avec la bande de papier fait une rotation en 24 heures. Moins il y a d'acide carbonique dans le gaz, plus est grande la pression sur la lessive de potasse et sur l'air enfermé en a_1 et a_2, plus haut s'élève la cloche T. Dès que le liquide obturateur est arrivé à la marque m^2, l'analyse est terminée. Le vase de niveau s'abaisse spontanément, le liquide obturateur reflue, les orifices d'entrée du gaz obstruées redeviennent libres, le résidu gazeux dépouillé d'acide carbonique retourne dans le récipient à gaz, puis, par de nouveaux gaz de la fumée pénétrant dans l'appareil, il est refoulé dans l'atmosphère par les tubes S_3 et St_4, et le même jeu recommence. Une analyse peut de cette façon être effectuée spontanément toutes les cinq minutes. Si au lieu de remplir le vase à absorption avec une lessive de potasse on le charge de baguettes de phosphore, on peut déterminer de la même manière la teneur en oxygène des gaz des fumées.

Parmi les dispositifs imaginés en vue de la détermination de la teneur en acide carbonique d'après le poids spécifique, il y a lieu de mentionner : la *balance à gaz de* Lux, l'*économètre de* Arndt, le *dasymètre* de Siegert et Durr et un appareil de P. Fuchs reposant sur la mesure hydrostatique des différences de poids. L'appareil le plus répandu est l'économètre de Arndt ; il consiste en une balance sensible. A l'une des

extrémités du fléau de celle-ci sont suspendus un vase rempli d'air et une petite capsule avec des poids, tandis que l'autre extrémité porte un vase en verre ouvert dans lequel les gaz de combustion arrivent sans interruption, pour en sortir ensuite de la même façon. La balance est réglée de telle sorte que sur l'échelle, sur laquelle joue l'aiguille, on peut lire immédiatement les teneurs p. 100 en acide carbonique[1]. Toutes les méthodes nommées en dernier lieu ne donnent que des valeurs approximatives, parce que, outre l'acide carbonique, les gaz non brûlés, la vapeur d'eau, etc. exercent aussi leur influence sur le poids spécifique.

Les méthodes de détermination d'un certain excès d'oxygène dans les gaz des fumées avec la *lanterne à gaz* de Hempel[2], avec des petits morceaux de phosphore, d'après Pfeiffer[3], ou de charbon, d'après Rygard[4], que l'on introduit dans le canal de fumée, sont plutôt des méthodes qualitatives, d'ailleurs peu usitées dans la pratique. On peut arriver au même résultat tout aussi commodément à l'aide d'un copeau en combustion.

[Il convient aussi de mentionner parmi les dispositifs pour essai qualitatif des gaz des fumées, l'*analyseur de* Le Chatelier. Cet appareil (fig. 98) se compose d'une ampoule de verre T, renfermant un petit tube en terre de pipe, recouvert d'une couche mince de cuivre. L'ampoule et le tube intérieur étant chauffés à l'aide de la lampe à alcool L à mèche circulaire, si l'on fait passer les gaz d'un foyer par le tube A, ils entourent le tube cuivré contenu dans l'ampoule et repassent par le centre pour s'échapper par S. Si ces gaz contiennent un excès d'oxygène, la couleur rouge du cuivre recouvrant le tube en terre devient de plus en plus noire, par suite de la formation d'oxyde de cuivre. S'il ne se produit aucun changement de couleur, les gaz peuvent être neutres ou réducteurs; pour s'en assurer, il suffit de noircir le tube en le chauffant dans un courant d'air et de l'exposer ensuite à l'action des gaz de la fumée; si ceux-ci sont neutres, la coloration noire ne change pas, si au contraire ils sont réducteurs, la couleur rouge du cuivre réapparaît.]

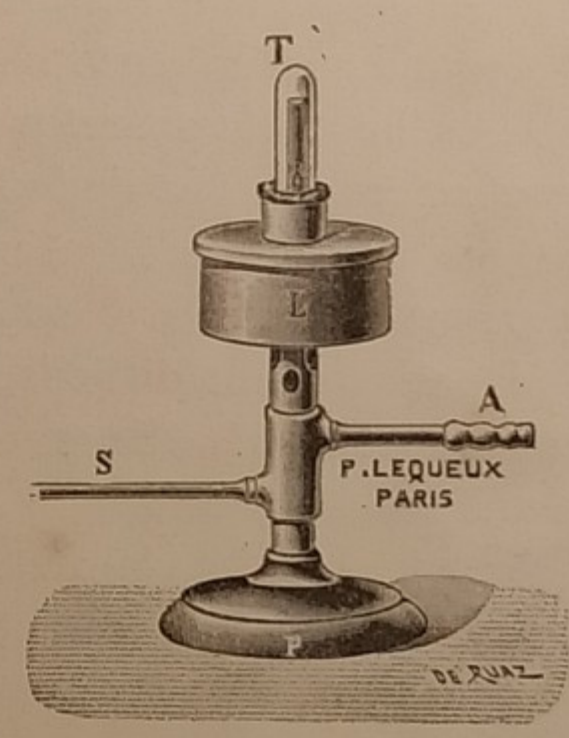

Fig. 98. — Analyseur de Le Châtelier.

Nous devons parler également d'une pipette à gaz[5] recommandée par O. Tollens pour l'analyse des gaz des fumées. Dans cette pipette on aspire, comme avec une seringue, une quantité déterminée de gaz, puis un agent absorbant et après l'absorption on lit sur le col de l'instrument le volume

[1] Neumann, *Gasanalyse und Gasvolumetrie*, p. 117.
[2] Hempel, *Gasanalytische Methoden*, p. 405.
[3] *Journ. f. Gasbeleuchtung*, 1898, p. 605.
[4] *Jernkont. Annaler Bih.*, n° 4, 1904, p. 156; *Journ. f. Gasbeleuchtung*, 1905, p. 329.
[5] Constructeurs, les frères Ruhstrat, à Gœttingue.

de gaz disparu. Il n'est parvenu à l'auteur aucun renseignement sur l'emploi de cet appareil dans la pratique.

Pour se rendre compte de l'effet utile d'un dispositif de chauffage, il est nécessaire de connaître le pouvoir calorifique du charbon, la quantité des résidus non brûlés, la teneur en suie des gaz et la composition exacte du mélange gazeux (avec un mauvais dispositif, les gaz peuvent aussi contenir de l'oxyde de carbone, du méthane et de l'hydrogène). Fischer, dans son ouvrage sur l'*Essai des combustibles et le contrôle des appareils de chauffage*[1], donne un exemple complet du calcul à effectuer pour apprécier la valeur d'un appareil de chauffage.

La perte par formation de suie s'élève à peine à plus de 2 o/o. Avec un mauvais foyer, les pertes résultant de la formation d'oxyde de carbone montent jusqu'à 35 o/o du pouvoir calorifique du charbon. Les fragments de charbon qui tombent sous la grille occasionnent une perte en pouvoir calorifique de 5 à 8 o/o. La cession complète de la chaleur dégagée dans les foyers des chaudières à vapeur à l'eau de celles-ci est en outre fâcheusement influencée par différents facteurs : La cendre chaude tombant de la grille entraîne avec elle une partie de la chaleur ; beaucoup plus grande est la perte résultant du dégagement dans la cheminée avec une très haute température des gaz de la fumée. Cette perte, avec une température des gaz de la fumée de 270° et une température de l'air de 20°, par exemple, s'élève en nombre rond à 15 o/o, et elle n'est que très rarement inférieure à 10 o/o. Les pertes produites par conduction et rayonnement sont difficiles à déterminer directement, elles s'élèvent en moyenne, d'après Scheurer-Kestner, à 25 o/o environ du pouvoir calorifique du charbon.

Pour le calcul de la perte par les gaz de la fumée, il est à proprement parler nécessaire de connaître la composition exacte du mélange gazeux. Mais on peut, d'après Lunge[2], procéder beaucoup plus simplement, en déterminant la perte de chaleur par les gaz de la fumée à l'aide de la formule suivante :

$$\text{Perte de chaleur} = 1{,}854\,(t' - t)\,c + 1{,}854\,(t' - t) \times \frac{100 - n}{n} \times c',$$

dans laquelle, t' = la température des gaz de la fumée, t = la température de l'air, c = la chaleur spécifique de l'acide carbonique (0,43 à 200°), c' = la chaleur spécifique de l'azote ou de l'oxygène (0,31), n = vol. o/o d'acide carbonique. Comme le pouvoir calorifique du charbon est égal à 8.080 cal., le nombre trouvé multiplié par 100 et divisé par 8.080 donne la perte de chaleur o/o par les gaz de la fumée.

Gaz de gazogènes. — Ce gaz se produit lorsqu'on fait passer de l'air en quantité limitée à travers une couche de charbon incandescent ; la quantité d'oxygène doit être seulement assez faible pour que le carbone ne puisse brûler qu'à l'état d'oxyde de carbone. On emploie fréquemment

[1] Edition française par L. Gautier, p. 95.
[2] *Zeitschr. f. angew. Chemie*, 1889, p. 240.

pour la production du gaz de gazogène des combustibles peu chers et impropres pour être brûlés directement. Le gaz obtenu doit se composer essentiellement d'oxyde de carbone et d'azote (théoriquement : $C + 1/2\ O^2 + 2\ Az^2 = CO + 2\ Az^2$, le gaz devrait contenir 33,3 o/o d'oxyde de carbone), mais il s'y trouve en outre toujours de petites quantités d'acide carbonique, d'hydrocarbures et de vapeur d'eau. En général, on peut dire qu'un bon gaz de gazogène doit contenir environ 10 o/o d'oxyde de carbone. Si le chargement n'est pas fait convenablement ou si la quantité d'air introduite est trop grande une partie de l'oxyde de carbone brûle à l'état d'acide carbonique et c'est pour cela que l'on peut par une simple détermination de la teneur en acide carbonique reconnaître très facilement si un gazogène marche convenablement; s'il y a dans le gaz 1-3 o/o CO^2, la marche du gazogène est bonne, avec 5-6 o/o elle est passable et avec 10 o/o elle est très mauvaise.

Voici quelques analyses de gaz de gazogènes obtenus avec différentes matières (les gaz étant exempts d'eau) :

	Bois de pin	Tourbe	Lignite	Houille	
CO^2	5,6	5,4	4,64	2,4	2,7
CO.	30,4	23,5	25,59	29,8	28,4
C^2H^4.	0,8	0,3	—	0,1	0,6
CH^4	4,5	6,4	0,39	3,6	3,1
H^2.	7,0	5,2	11,11	8,4	5,4
Az^2	51,7	59,2	57,65	55,7	60,0

On a indiqué précédemment (pp. 155, 167 et 192) comment il faut procéder et quels sont les appareils à employer pour effectuer des analyses complète de gaz de gazogènes.

Détermination de la teneur en goudron et en humidité des gaz de gazogènes. — Si les gazogènes ne sont pas alimentés avec du coke ou de l'anthracite, mais avec d'autres combustibles minéraux, il se forme des produits goudronneux, dont le dosage est parfois utile. S. Wyer[1] recommande pour cela un dispositif de W. Lord. Le tuyau amenant le gaz est entouré d'un tube métallique avec enveloppe de vapeur; à ce tube se relie un réfrigérant ordinaire, qui est en communication avec le gaz à absorption proprement dit. Ce dernier est un petit ballon, qui est rempli de fibres d'amiante calcinées et est fermé par un bouchon percé de trois trous, traversés par un tube adducteur, un tube abducteur et un thermomètre. Les gaz sont aspirés à l'aide d'un aspirateur comme celui qui est représenté par la figure 58 (p. 131), avec lequel on peut mesurer la quantité d'eau écoulée. On connaît ainsi facilement la quantité de gaz aspiré, qui doit être réduite à 0° et 760 mm. L'eau en excès et les produits goudronneux se rassemblent dans le petit ballon. On pèse avant et après l'expé-

[1] *Transact. Amer. Inst. Min. Engin.*, 1901, p. 536.

rience et l'on obtient ainsi le poids du goudron et de l'eau. En desséchant sur de l'acide sulfurique on trouve la teneur en eau, à laquelle il faut encore ajouter l'humidité du gaz à la température considérée. En calcinant les fibres d'amiante sèche, on obtient ensuite directement la teneur en goudron.

Gaz des hauts fourneaux, gaz de gueulard. — Le mélange gazeux qui se dégage du gueulard des hauts fourneaux servant à la fabrication de la fonte, se rapproche beaucoup par sa composition du gaz de gazogènes ; ce gaz sert, comme on le sait, pour le chauffage de chaudières à vapeur et le chauffage du vent, mais depuis quelque temps il est aussi très employé pour actionner les moteurs à gaz. Comme combustible pour les hauts fourneaux on emploie principalement le coke, rarement le charbon de bois. Dans le haut fourneau à fer, l'oxygène du vent soufflé, ainsi que celui des minerais de fer agissent comme oxydants : $3C + Fe^2O^3 = 2\,Fe + 3CO$, mais on doit aussi admettre la réaction $3\,C + 2\,Fe^2O^3 = 4\,Fe + CO^2$.

Les gaz des hauts fourneaux contiennent :

	En moyenne	Limites	Haut fourneau au coke	Haut fourneau au charbon de bois
CO^2.	12 p. 100	7—19	10,7	15,3
CO	12 »	21—32	28,1	25,5
H.	2 »	1—6	1,7	1,7
CH^4.	2 »	0—6	0,5	0,8
Az	60 »	54—66	56,0	56,7

L'hydrogène provient de l'humidité de l'air ; le méthane est peut-être produit synthétiquement. La présence de l'acide carbonique est expliquée par la décomposition de l'oxyde de carbone : $2\,CO = CO^2 + C$, et par la réaction suivante : $3\,CO + Fe^2O^3 = 3CO^2 + 2\,Fe$.

L'analyse complète des gaz des hauts fourneaux peut être effectuée dans les appareils décrits page 172 et suivantes ; un exemple du calcul de l'analyse est donné à la page 191. Dans le cours de la fabrication, l'analyse est généralement bornée au dosage de l'acide carbonique, de l'oxygène, de l'oxyde de carbone à l'aide de l'appareil d'Orsat. Si l'on craint que les tuyères à réfrigération aient perdu leur étanchéité et que par suite il pénètre de l'eau dans le haut fourneau, on peut facilement se renseigner sur ce point par un dosage d'hydrogène. Les déterminations du pouvoir calorifique, dont il sera question ultérieurement, sont au contraire régulièrement pratiquées.

E. Kraynik[1] a publié récemment une étude, dans laquelle il montre comment par le contrôle courant des gaz du haut fourneau on peut découvrir les perturbations qui peuvent se produire dans la marche de l'appa-

[1] *Stahl und Eisen*, XXV, 1437 (1905).

reil. Quand les perturbations se produisent, on les reconnaît à l'augmentation de la teneur en acide carbonique et en oxyde de carbone et à la formation d'hydrocarbures lourds.

Dosage des poussières. — En présence de l'importance toujours croissante de l'emploi du gaz des hauts fourneaux pour actionner les moteurs à gaz, le degré d'épuration joue un rôle prépondérant, c'est-à-dire que le gaz doit être dépouillé autant que possible des poussières qu'il tient en suspension. Les gaz des hauts fourneaux marchant au coke et traitant des minerais terreux contiennent de 4 à 6 gr. de poussières par mètre cube ; avec des minerais lourds la teneur en poussières par mètre cube est de 2 à 4 gr. et avec les hauts fourneaux marchant au charbon de bois elle s'élève à 1 gr. 5-2 gr. 5. Pour le contrôle du lavage des gaz, des dosages des poussières sont nécessaires. La méthode de filtration du gaz à travers une couche d'ouate préalablement desséchée, qui était autrefois employée, n'est point à recommander, parce que l'ouate est hygroscopique et ne constitue que rarement une matière filtrante homogène. Léo Martius[1] et d'autre part E. Hubendick[2] emploient pour la filtration un disque en papier à filtrer, qui dans le dispositif de Hubendick est fixé à l'aide d'une pince à vis entre deux entonnoirs métalliques (fig. 99) et dans celui de Martius entre un entonnoir et un couvercle plat ; la fermeture hermétique de l'appareil est assurée au moyen de deux anneaux en caoutchouc placés entre les collets. Martius ajoute en outre en dessous un tamis métallique, afin d'empêcher la déchirure du filtre. Enfin, derrière l'appareil se trouve un vase à absorption destiné à retenir l'humidité, et après lui est placé le dispositif d'aspiration (flacons aspirateurs). Pour doser la poussière, on pèse le filtre avant et après ou on fait tomber la poussière, si celle-ci forme une couche épaisse. Si l'on incinère le filtre et le précipité, naturellement les particules de coke et de charbon brûlent. Mais il semble encore plus simple d'avoir recours, comme l'a proposé J. Simon[3] pour le dosage de la poussière, aux cartouches à extraction par l'éther de Soxlet (28 × 60 mm.) Cet appareil[4] peu compliqué est représenté par la figure 100. Il se compose de deux douilles métalliques concentriques, qui en *a* peuvent être séparées l'une de l'autre. L'intérieure porte une tubulure, sur laquelle est fixé la douille servant au dosage de la poussière. L'appareil comprend en

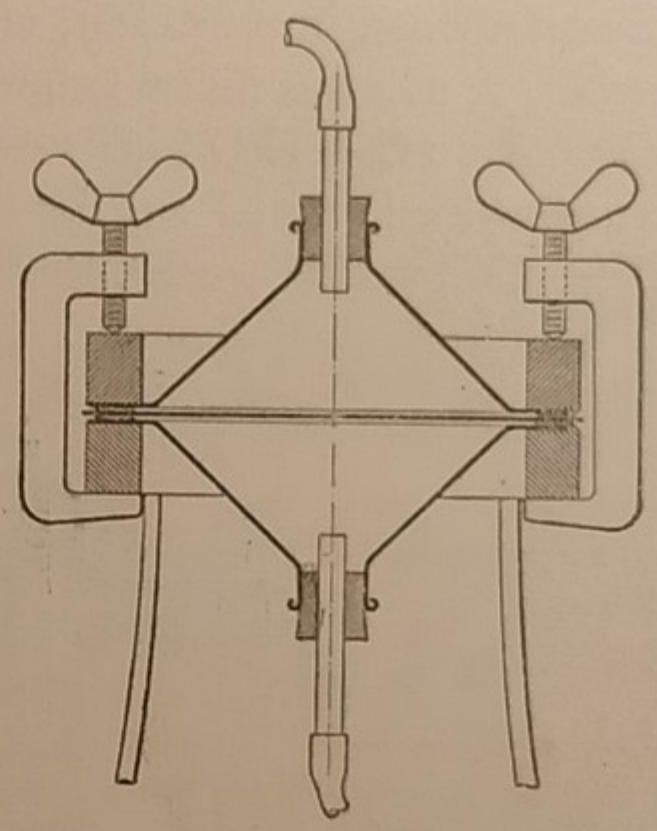

Fig. 99. — Appareil pour le dosage des poussières dans les gaz des hauts fourneaux.

[1] *Stahl und Eisen*, XXIII, 735 (1903).
[2] *Tekn. Tidskr.*, IX, 1905 ; *Œsterr. Zeitz. f. Berg-und Hüttenw*, 1905, p. 200.
[3] *Stahl und Eisen*, 1905, p. 1069.
[4] Constructeur : C. Desaga, à Heidelberg.

outre deux tubes remplis de chlorure de calcium pour la détermination de la teneur des gaz en eau.

Dosage de l'hydrogène sulfuré. — Pour les gaz de gueulard et les gaz des fours à coke, qui doivent être employés pour les machines à gaz, il est souvent nécessaire après l'épuration d'effectuer un essai pour hydrogène sulfuré. Dans ce cas, on fait passer, à l'aide des aspirateurs indiqués précédemment (pp. 131 à 133), plusieurs litres de gaz à travers des flacons laveurs contenant une solution d'acétate de cuivre. Avec le sulfure de cuivre précipité, on peut facilement calculer la teneur des gaz en hydrogène sulfuré (après réduction du volume du gaz à la pression et à la température normales).

Gaz à l'eau. — Si l'on fait passer de la vapeur d'eau sur des charbons incandescents, il se produit, suivant la température, deux réactions différentes. A une très haute température, la transformation se passe d'après l'équation : $C + H^2O = CO + H^2$, tandis que à mesure que s'abaisse la température la transformation finit par avoir lieu d'après l'autre équation : $C + 2\,H^2O = CO^2 + 2\,H^2$. Dans le premier cas, il devrait théoriquement se produire un mélange de 50 o/o d'oxyde de carbone et 50 o/o d'hy-

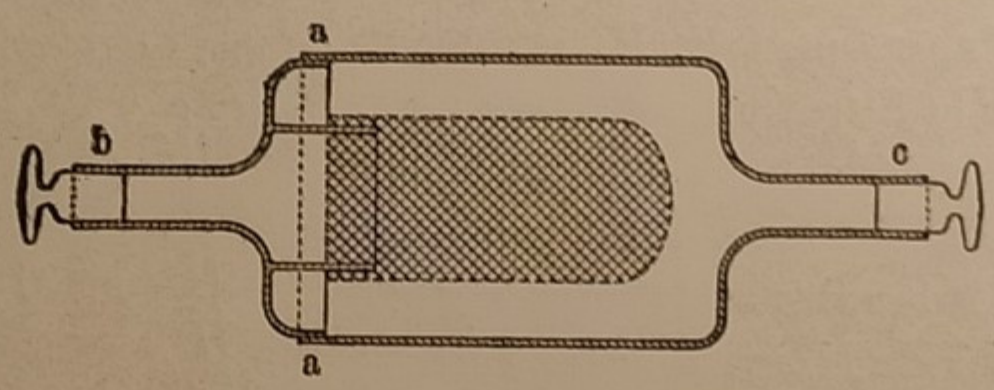

Fig. 100.— Autre dispositif pour le dosage des poussières dans les gaz des hauts fourneaux.

drogène ; dans le second cas, le mélange se composerait de 1/3 d'acide carbonique et de 2/3 d'hydrogène. La puissance calorifique de ces gaz rapportée à l'unité charbon est deux fois aussi grande que celle du gaz de gazogènes. Mais la décomposition de l'eau d'après les deux équations exige plus de chaleur que pour la formation d'oxyde de carbone ou même d'acide carbonique, et c'est pour cela que la fabrication du gaz à l'eau n'est possible qu'avec apport de chaleur étrangère. L'avantage de la production du gaz à l'eau consiste en ce qu'on obtient un gaz d'une puissance calorifique plus grande que celle du gaz de gazogènes. Pour préparer ce gaz, on porte à 1.000° en nombre rond, en soufflant de l'air, une colonne de coke (ou de charbon ne formant pas de coke, anthracite) contenue dans une cuve dite générateur ou gazogène et soufflant ensuite de la vapeur d'eau (on dit alors que l'on fait du gaz), jusqu'à ce que la température soit descendue au degré qui n'est plus favorable à la production du gaz à l'eau ; on arrête alors la vapeur (on cesse de faire du gaz), et l'on souffle de nouveau de l'air pour réchauffer la masse. Le gaz de gazogène produit lors du soufflage de l'air dans le générateur était brûlé autrefois dans ce dernier, plus tard il fut éconduit séparément et employé pour le chauffage ;

dans un nouveau système, on le brûle directement à l'état d'acide carbonique, qu'on laisse échapper dans l'atmosphère. Le gaz à l'eau n'est pas seulement employé comme combustible, on s'en sert aussi beaucoup maintenant, après l'avoir carburé, comme gaz d'éclairage. C'est pour cela que la description détaillée des analyses dont ce gaz peut être l'objet sera donnée dans le chapitre où il est question du gaz d'éclairage. La composition du gaz à l'eau est donnée par les analyses I à III. Pendant qu'on fait du gaz, la composition varie naturellement, comme le montrent les analyses IV (1 minute), V (2 min. 5), VI (4 minutes) :

	I	II	III	IV	V	VI
CO^2	5,2	4,22	3,3	1,8	3,0	5,6
CO	40,4	39,62	44,0	45,2	44,5	40,9
CH^4	0,5	0,78	0,4	1,1	0,4	0,2
H	48,3	51,92	48,6	44,8	48,9	51,4
Az	5,6	2,85	3,7	7,1	3,1	1,9

L'analyse du gaz à l'eau peut être effectuée avec les appareils décrits précédemment, pp. 172 et suivantes. Le calcul s'effectue d'après l'un des exemples donnés à la page 191.

Gaz mixte, demi-gaz à l'eau, gaz Dawson. — Ces gaz sont des mélanges de gaz de gazogène (gaz d'air) et de gaz à l'eau ; ils prennent naissance lorsqu'on fait passer simultanément un courant d'air et un courant de vapeur d'eau dans un générateur rempli de coke incandescent.

La composition de gaz mixtes est donnée par les analyses suivantes :

	I	II	III
CO^2	6,57	7,2	6,0
CO	25,07	26,8	23,0
CH^4	0,31	0,6	2,0
C^2H^4	0,31	—	
H	18,73	18,4	17,0
O	0,03	—	—
Az	48,98	47,0	52,0

On emploie beaucoup le gaz mixte pour actionner les moteurs et dans ce but on le purifie en le faisant passer par des scrubbers.

L'analyse de ces gaz est effectuée comme celle du gaz des gazogènes, et le dosage du goudron dans ces mêmes gaz est pratiqué comme il a été indiqué à la page 204.

Gaz des fours à coke. — On obtient des gaz de fours à coke par distillation de charbon convenable dans de grandes chambres complètement closes ; le processus est à peu près le même que celui qui se passe dans la préparation du gaz d'éclairage ; la composition des gaz est par suite analogue à celle de ce dernier, seulement la teneur en hydrocarbures lourds

est plus faible dans les gaz de fours à coke et celle en hydrogène est plus élevée que dans le gaz d'éclairage. La composition des gaz de coke est extrêmement différente aux différentes périodes de la carbonisation. Nous renverrons à ce sujet aux études de BUNTE [1] et de SCHNIEWIND [2]. La teneur en hydrogène s'accroît en nombres ronds, durant la carbonisation, de 25 jusqu'à 60 p. 100 ; la teneur en méthane, au contraire, à mesure que se prolonge la durée de la carbonisation, s'abaisse en nombres ronds de 45 p. 100 au début jusqu'à 27 p. 100 à la fin du processus ; et il en est de même pour la teneur en hydrocarbures lourds (de 6,0 à 1,2 p. 100) et en acide carbonique (de 1,8 à 0,7 p. 100). Le pouvoir calorifique augmente un peu dans les premières heures et diminue ensuite considérablement. Les gaz des premières périodes sont par suite plus convenables pour l'éclairage et pour les moteurs à gaz que les dernières portions. C'est pour cela que l'on a établi des dispositifs destinés à recueillir séparément les gaz riches dégagés en premier lieu et à les employer aux usages indiqués plus haut, et pour utiliser d'autre part exclusivement pour le chauffage de fours les gaz pauvres de la dernière période (on peut aussi carburer le gaz pauvre). Si les gaz des fours à coke doivent être employés pour actionner des moteurs, il est absolument indispensable de les dépouiller du goudron, de l'ammoniaque, du cyanogène et du soufre qu'ils peuvent renfermer.

Voici quelques analyses de gaz provenant de différents systèmes de fours à coke.

	Fours Hüssener	Fours Otto	Fours Otto-Hoffmann		Fours Solvay belges
			Charbon de Westphalie	Charbon de la Saar	
CO	4,46	6,6	6,49	6,41	7,95
O	0,44	0,2	—	—	0,23
H	58,37	42,0	53,32	52,69	52,77
CH^4	27,36	27,0	36,11	35,67	31,22
C^2H^4	2,33	3,2	1,65	1,60	2,57
C^6H			0,61	0,50	
CO^2	0,90	4,0	1,41	1,39	3,27
Az.	5,74	16,0	—	—	1,99
H^2S	0,40	—	0,40	0,42	—

On effectue rarement des analyses des gaz bruts pendant le cours de la fabrication, mais plus souvent des gaz purifiés, bien que dans ce cas également on fasse beaucoup plus fréquemment des déterminations de pouvoir calorifique. Si l'on soupçonne des défauts d'étanchéité, on a aussi recours comme moyen de contrôle à des déterminations de pouvoir calorifique des gaz des différentes batteries du four. Les gaz bruts sont, au contraire, fréquemment analysés en vue de la recherche de l'ammoniaque et du benzène, de même aussi qu'on essaie pour gaz ammoniac les gaz se

[1] *Stahl und Eisen*, 1899, p. 615.
[2] *Eng. and Min. Journal*, 1898, p. 428 ; *Stahl und Eisen*, 1899, p. 179.

dégageant en dernier. Pour pratiquer ce dernier essai, on fait passer par aspiration une quantité de gaz déterminée à travers de l'acide sulfurique titré et on titre en retour l'excès de l'acide. L'essai pour benzène a déjà été indiqué à la page 137 ; il sera plus exactement décrit dans le chapitre où il est question du gaz d'éclairage, où sont aussi traitées avec plus de précision les méthodes d'essai pour ammoniac, cyanogène, etc. L'analyse du gaz peut être effectuée dans les appareils de HEMPEL ou dans les appareils industriels indiqués à la page 167. Un exemple du calcul est donné à la page 192.

Gaz des mines et gaz naturel. — Sous l'influence du processus de décomposition se produisant dans le charbon, il se forme dans les mines de grandes quantités de méthane et d'acide carbonique, dont la présence dans l'air des mines est extrêmement dangereuse. On combat ce danger en pourvoyant les travaux d'une abondante quantité d'air frais au moyen d'une ventilation convenablement dirigée, dont le meilleur moyen de surveiller l'efficacité consiste à analyser l'air sortant. L'air des mines est plus pauvre en oxygène que l'air extérieur, parce que l'oxydation spontanée du charbon consomme beaucoup d'oxygène ; d'un autre côté, la teneur en azote doit, par suite de cela, devenir plus grande ; cependant, il se produit fréquemment aussi un accroissement direct de la teneur en azote, par suite du dégagement du charbon de gaz riches en azote, qui se sont produits par la décomposition de substances albuminoïdes des végétaux primitifs. Le *méthane* a pris naissance lors de la décomposition de fibres végétales à l'abri du contact de l'air en présence d'humidité. De pareils gaz contenant du méthane sont fréquemment enfermés dans des fentes et des crevasses, d'où ils s'échappent lors de leur mise à découvert et donnent alors naissance aux émissions de gaz désignées sous le nom de *soufflards*. Ces gaz peuvent être formés de méthane pur, mais ils contiennent aussi le plus souvent de l'hydrogène, de l'acide carbonique et de l'azote. Il se forme aussi du méthane aux dépens du bois de mine en décomposition dans les travaux abandonnés ; de même aussi par la décomposition de substances animales. C'est pour cela que les gaz naturels des districts pétrolifères renferment surtout du méthane.

	Gaz naturel de				Soufflards de Dombrau
	Maryland	Virginie occidentale et Pensylvanie	Ohio et Indiana	Kansas	
CH^4	67,0	80,85	93,60	93,06	88,9
C^2H^4	1,0	14,00	0,30	0,25	—
C^2H^6	5,0				—
CO	0,6	0,40	0,50	1,00	—
CO^2	0,6	0,05	0,20	0,30	0,1
H	22,0	0,10	1,50	—	0,0
Az	3,0	4,50	3,60	4,80	10,8

Le gaz naturel est, comme on le sait, employé dans l'industrie sur une très grande échelle, mais ce qui est moins connu, c'est que parfois dans les mines on capte les soufflards qui fournissent alors pendant des mois des gaz pour le chauffage. Ainsi, par exemple le *soufflard de Dombrau* [1] sert pour chauffer des chaudières et remplace chaque jour 4.770 kg de charbon.

Les mélanges de méthane et d'air (avec 6-15 pour CH^4) constituent le gaz si redoutable désigné sous le nom de *grisou* ; dans certaines conditions de pression dans la mine et en présence de poussières de charbon des mélanges ne contenant que 2 p. 100 de méthane font aussi explosion [2].

L'*analyse de l'air des mines* [3] comprend en général le dosage de l'oxygène, de l'acide carbonique et du méthane. Pour *prélever les échantillons d'air* à l'intérieur de la mine, on emploie des cylindres en tôle de zinc, des vases collecteurs en verre ou des flacons en verre avec fermeture à bouteille de bière. Dans tous les cas, on remplit les vases avec de l'eau et on laisse écouler celle-ci sur le lieu de prise d'échantillon.

[L. Poussigue [4] donne relativement aux prises d'essai de l'air des mines les indications suivantes : 1° Pour les points (sommets d'exploitation, retours d'air généraux, etc.), où l'on fait des prises régulièrement tous les jours, des flacons munis d'une tubulure inférieurement sont placés verticalement à poste fixe, à mi-hauteur de la galerie, de manière que la tubulure reçoive le courant d'air. Au bout de vingt-quatre heures, on enlève le flacon, après en avoir bouché les deux orifices. On obtient de cette façon, suivant Poussigue, une prise d'essai ne différant pas beaucoup de la teneur moyenne du courant considéré. 2° Dans les points spéciaux dont on veut connaître la teneur à un moment donné, en vide un flacon semblable préalablement rempli d'eau, en plaçant le goulet au point en question, et on le remporte après l'avoir bouché. 3° S'il s'agit de prendre l'air en un point inaccessible au flacon, tel qu'une cloche ou une fissure, le flacon étant plein d'eau, on munit l'orifice supérieur d'un bouchon à robinet prolongé par un petit tube en caoutchouc. On place l'extrémité de ce tube dans la cloche ou la fissure et on s'arrange de manière à avoir le moins de longueur possible entre le flacon et le point qu'on veut explorer ; on enlève le bouchon de la tubulure inférieure ; l'eau s'écoule et le flacon se remplit du gaz de la cloche. 4° Pour connaître, si on le désire, la composition des gaz enfermés dans les remblais, on laisse de temps en temps dans les piliers, au moment de leur formation, de petites chambres de 2 mètres sur 2 mètres, placées au centre du remblai. Un tube en cuivre vient aboutir, par une de ses extrémités, dans la chambre, pendant que l'autre débouche dans la galerie longeant le remblai. Celui-ci se poursui-

[1] *Oesterreich. Zeitung f. Berg. und Hüttenwesen*, 1905, p. 467.

[2] Voyez J. Jicinsky, *Manuel de la ventilation des mines*, édition française par L. Gautier, p. 15.

[3] Voyez G. Chesneau, *L'analyse de l'air des mines et la recherche du grisou*, in *Comptes rendus du deuxième Congrès de chimie appliquée*, III, 475 (1897).

[4] L. Poussigue, *Contrôle des quantités de grisou se dégageant dans les travaux*, in *Bulletin de la Société de l'Industrie minérale*, 3e série, VI, 251.

vant, la chambre ne tarde pas à être isolée et les prises d'essai peuvent commencer ; elles se font à l'aide d'une petite pompe à main, qui aspire l'air de la chambre et le refoule dans le flacon.

P. Petit[1] a imaginé un appareil, dit *auto-capteur*, qui permet d'effectuer automatiquement, d'une façon continue les prises d'air dans un chantier ou une galerie de mine. Cet appareil, qui est en usage aux houillères de Saint-Etienne, consiste en récipients mobiles en zinc *r*, *r* (fig. 101) de volumes égaux, en relation avec un vase V, autour duquel ils sont disposés en cascade ; le vase V et les récipients *r* sont remplis d'eau quand on met l'appareil en place. Grâce à une disposition très ingénieuse, le vase V en fonctionnant comme une clepsydre se vide, et vide successivement chacun des récipients *r*, *r*, dans des temps égaux, en les remplissant d'un volume d'air de la mine, qui reste parfaitement isolé jusqu'à l'enlèvement de l'appareil ; cet isolement est produit par une fermeture hydraulique

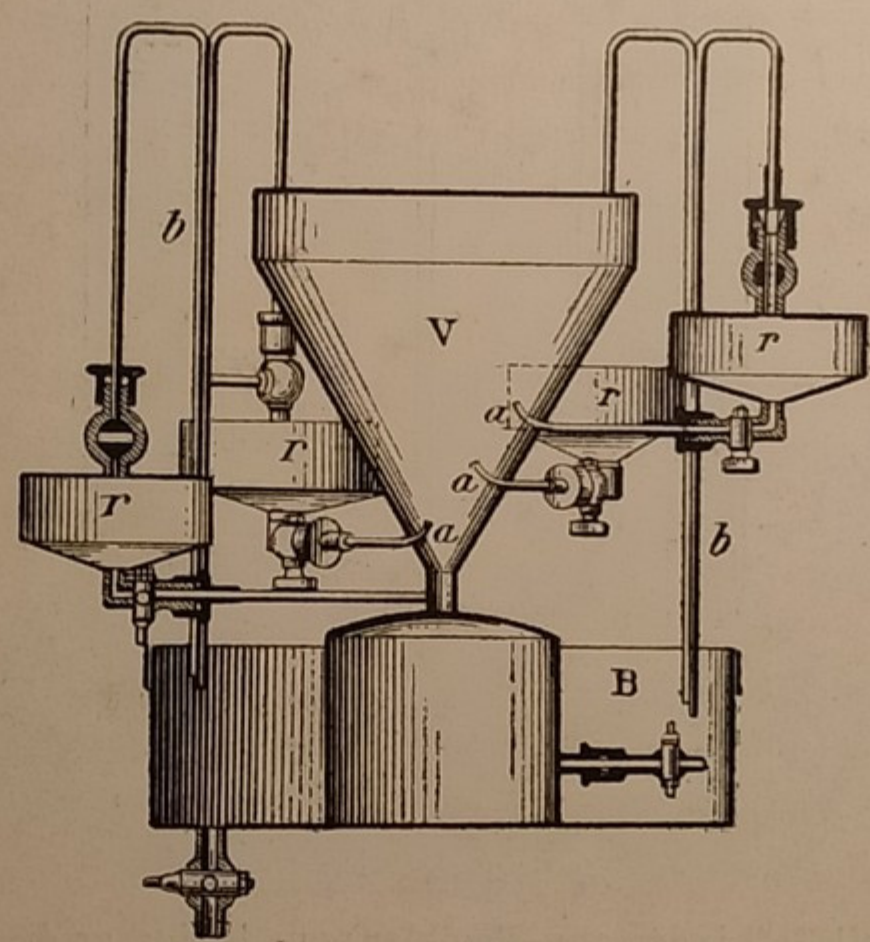

Fig. 101. — Auto-capteur de Petit pour les prises d'air dans les mines.

obtenue d'un côté par le recourbement des tubes horizontaux d'écoulement *a*, faisant communiquer les récipients *r* avec le vase V, de l'autre par l'élévation progressive du niveau de l'eau dans le bassin B, qui vient obturer le bas du tube d'aspirateur *b* de chaque récipient, au moment précis où le récipient correspondant est complètement vidé.

La Société de Liévin emploie pour les prises d'essai d'air un récipient spécial à robinet d'une capacité de 1 litre. Ce récipient, qui est en laiton, offre la forme d'un cylindre de 9 cm. de diamètre, se terminant supérieurement par un cône, sur le sommet duquel est soudée une tubulure avec robinet, et inférieurement il est muni d'un tube adapté sur la périphérie de son fond ; ce tube est recourbé deux fois à angle droit, de façon que la

[1] *Annales des mines*, 9e série, IX, 289 (1896).

partie horizontale ait à peu près la même longueur que le diamètre du fond du vase ; la branche libre, qui s'étend un peu au-dessus du fond, est légèrement recourbée en dehors et, de même que l'autre branche, elle est pourvue d'un robinet vers le milieu de sa longueur. Le récipient ainsi constitué étant rempli d'eau et apporté dans la mine, on le tient, la partie conique en haut et l'on ouvre les trois robinets ; l'eau s'écoule alors par l'orifice du tube deux fois recourbé en aspirant l'air de la mine. Lorsque l'écoulement de l'eau a cessé, on ferme les trois robinets et l'on retourne l'appareil, qui est transporté le robinet supérieur en bas, le tube inférieur

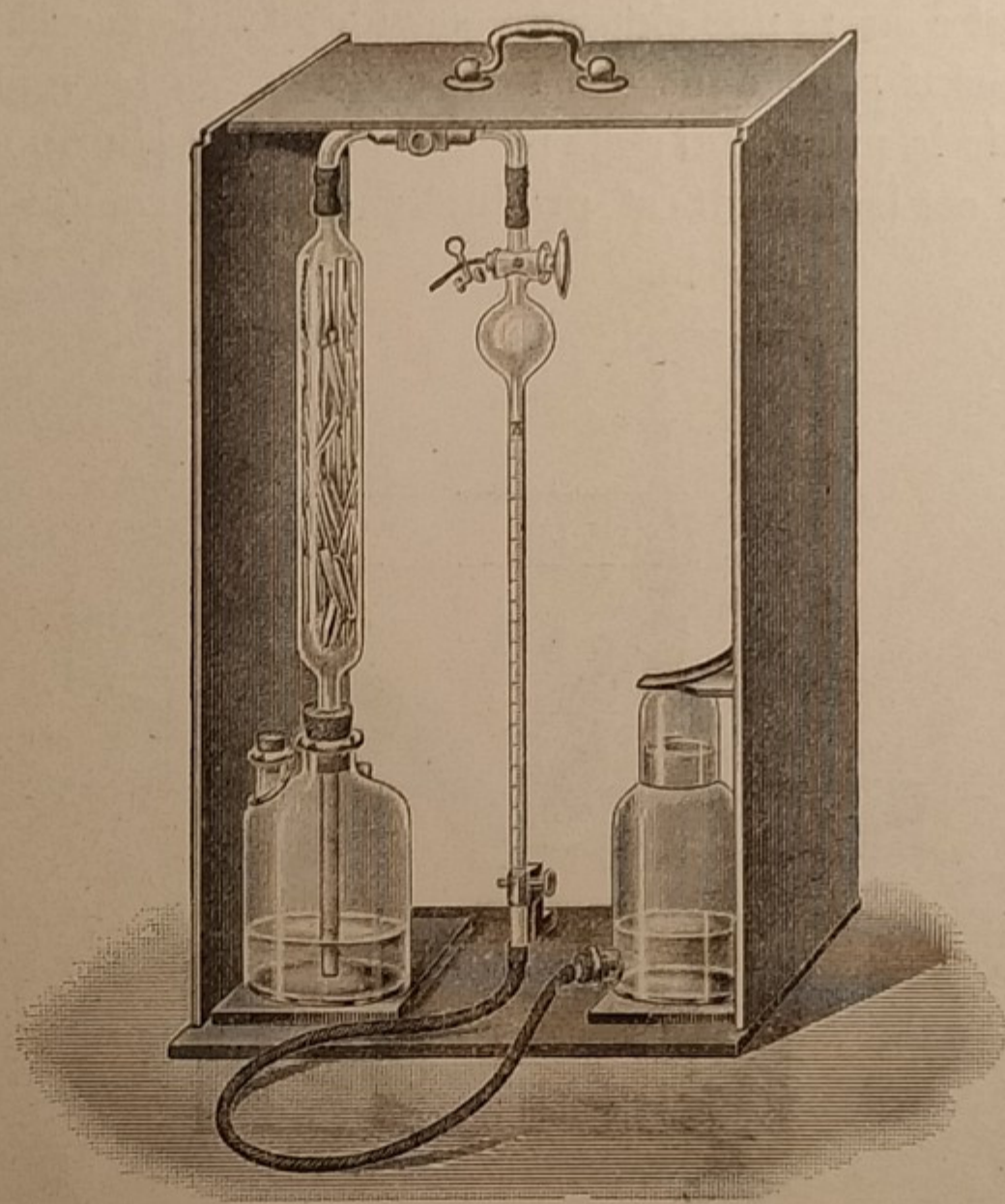

Fig. 102.— Appareil de Lindemann-Winkler pour le dosage de l'oxygène dans l'air des mines.

recourbé deux fois à angle droit servant de poignée. L'eau qui reste dans ce dernier tube entre les deux robiuets et le résidu d'eau contenu dans l'appareil forment joint hydraulique et empêchent les entrées d'air. Suivant G. Chesneau [1], auquel sont empruntées les indications qui précèdent, le dispositif de prises d'essai d'air de Liévin tend à se répandre de plus en plus].

On emploie pour le dosage de l'*oxygène* l'appareil de Lindemann-Winkler (fig. 102). Cet appareil se compose essentiellement du tube mesureur élargi supérieurement en forme de boule ; ce tube contient 100 cm³, dont 25 cm³ seulement se trouvent dans la partie cylindrique étroite, de sorte

[1] *Congrès international des mines, de la métallurgie, de la mécanique et de la géologie appliquées*, Liège, 1905, p. 190.

qu'on peut lire les dixièmes de degré. Le vase à absorption est rempli de baguettes de phosphore. On se sert de cet appareil comme de celui d'ORSAT.

L'*acide carbonique* peut être dosé dans des appareils tout à fait semblables, avec pipette contenant une lessive de potasse. Mais pour arriver à une plus grande exactitude, on dose généralement l'acide carbonique par titrage. On prépare d'abord des solutions normales d'hydroxyde de baryum et d'acide oxalique en prenant du premier 15 gr. et du second 5 gr. 628, que l'on dissout dans 1.000 cm³. On détermine la valeur de la solution de baryte en acide oxalique. 1 cm³ de solution barytique correspond à 1 cm³ d'acide oxalique. Avec le gaz, on remplit un flacon (de HESSE) contenant environ un litre et dont on connaît exactement la capacité, on y verse par le bouchon environ 20 cm³ d'eau de baryte (dont le volume doit être retranché de celui du gaz), on laisse l'absorption se produire pendant quelque temps et on titre en retour avec l'acide oxalique.

Le *méthane* ne peut pas être dosé bien exactement avec les grisoumètres (voy. p. 175 à 190 et suiv.) dans l'air des mines, du moins lorsqu'il ne s'y trouve qu'en très petites quantités. La méthode de WINKLER, qui consiste à doser par titrage l'acide carbonique résultant de la combustion du méthane est beaucoup plus exacte. On se sert pour cela d'un ballon d'ERLENMEYER de 2 litres environ de capacité, exactement jaugé et dans un échantillon on dose, comme il est indiqué plus haut, l'acide carbonique, on remplit ensuite de nouveau le ballon avec le gaz et on le ferme avec un bouchon, traversé par une baguette de verre et un tube de verre avec les conducteurs aboutissant à la spirale en platine (c'est la même disposition que dans la pipette de DREHSCHMIDT-HEMPEL, fig. 72 et 73, pp. 150 et 151). On fait tomber dans le ballon 10 cm³ d'eau, on agite en faisant tournoyer ce dernier, on brûle le gaz, on ajoute ensuite 25 cm³ d'eau de baryte et après l'absorption on titre en retour avec l'acide oxalique. Le volume des électrodes, de l'eau et de la solution de baryte doit être retranché du volume du gaz contenu dans le flacon. Après avoir retranché l'acide carbonique de l'air préalablement titré, on obtient la teneur en méthane avec l'acide carbonique trouvé.

[Si l'on veut connaître *rapidement la teneur en grisou* (en méthane) de l'air d'une mine, on peut se servir de l'*éprouvette de* LE CHATELIER *à limite d'inflammabilité*, qui permet d'obtenir cette teneur à 0,1 o/o près et avec un échantillon de gaz de 1 litre environ [1]. Cet appareil qui est basé sur le principe exposé précédemment (p. 189), consiste en une éprouvette en verre (fig. 103) ayant dans sa partie la plus large 40 mm. de diamètre, sur une longueur de 200 mm., et rétrécie à son extrémité ouverte à un diamètre de 20 mm., pour pouvoir la fermer avec le pouce. Elle est prolongée à sa partie supérieure par un tube plus étroit de 10 mm. de diamètre intérieur et 250 mm. de longueur. Le volume du mélange gazeux

[1] Voy. J. JICINSKY, *Manuel de la ventilation des mines*, édit. française par L. GAUTIER, p. 338.

est limité à un trait tracé à environ 50 mm. au-dessus de l'orifice inférieur ; le tube supérieur est divisé en centièmes et millièmes du volume ainsi limité. Avec les dimensions indiquées, le volume total est de 200 cm³. Pour faire une expérience, on remplit d'eau l'éprouvette et on la place sur une cuve à eau. On y fait arriver le gaz combustible, du gaz d'éclairage, par exemple, sous forme de bulles très fines, à l'aide d'un tube en plomb de 50 cm. de longueur et 2 mm. de diamètre intérieur, et en faisant écouler le gaz sous une pression de 100 mm. d'eau. Le volume du gaz combustible est ramené par le calcul à celui qu'il occuperait sous la pression atmosphérique, en mesurant la hauteur h de l'eau dans l'éprouvette et multipliant le volume du gaz observé par le rapport $\frac{H - h}{H}$, H étant la

Fig. 103. — Eprouvette grisoumétrique de Le Châtelier.

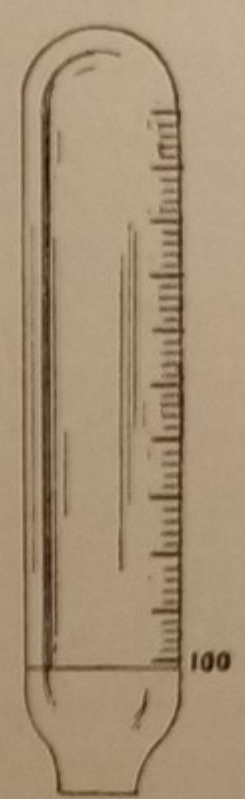

Fig. 104. — Eprouvette grisoumétrique de Le Châtelier à diamètre uniforme.

pression atmosphérique évaluée en colonne d'eau. (Si la cuve est assez profonde, on a immédiatement le volume du gaz à la pression atmosphérique, en ramenant au même niveau l'eau à l'intérieur et à l'extérieur du tube.)

On achève de remplir l'éprouvette jusqu'au trait inférieur avec l'air à analyser. L'éprouvette est alors prise à pleine main par sa partie inférieure, l'orifice étant maintenu bouché par le pouce, puis on la retourne et on attend que l'eau restant dans l'éprouvette expulse complètement les gaz contenus dans le prolongement de l'éprouvette, après quoi on agite violemment en tous sens pendant cinq secondes, pour effectuer le mélange du gaz combustible et de l'air. On relève ensuite l'éprouvette verticalement, puis on la retourne brusquement et au moment où l'eau arrive dans le

bas, on écarte le pouce sans aucun retard et l'on introduit vivement dans l'orifice une allumette en feu ou une petite flamme de gaz. Si le mélange est combustible, une flamme bleu pâle descend jusqu'au fond de l'éprouvette, sinon on ne voit rien se produire. En réalité, la combustion s'étend jusqu'à une certaine distance de la flamme qui a servi à l'allumage, mais l'éclat de cette dernière masque le plus souvent l'auréole fugitive qui l'entoure un instant.

Pour réduire au strict nécessaire le nombre des essais dans une analyse d'air grisouteux, Le Chatelier recommande d'adopter la marche suivante. Dans le cas où l'on a du grisou pur à sa disposition, la limite d'inflammabilité de ce gaz étant 6 o/o, la quantité de ce gaz à ajouter à l'air sera toujours inférieure à 6 o/o. On commencera par en ajouter la moitié, soit 3 parties. Si le mélange n'est pas combustible, on sait déjà qu'il n'y a pas 3 o/o de grisou dans l'air. On fera un nouvel essai en ajoutant une quantité de grisou pur exactement intermédiaire entre 6 et 3, soit 4,5. S'il n'est pas encore combustible, on fera un troisième essai avec 5,3, puis avec 5,6. Est-il combustible avec 5,6, on fera un cinquième essai avec 5,45. Supposons qu'il ne soit pas combustible, la teneur en grisou de l'air essayé sera comprise entre 0,40 et 0,55 o/o. Il suffit donc, pour arriver au résultat cherché, de cinq opérations avec une dépense d'air de 1 litre, à condition, bien entendu, que l'on ait rigoureusement procédé comme il vient d'être dit.

On n'a plus qu'à porter dans la formule :

$$x = 6\left(1 - \frac{n}{N}\right) \cdot \frac{100}{100 - n}$$

(voy. p. 190), les valeurs de n et N, en centièmes du volume total de l'éprouvette, pour avoir la teneur x en grisou cherchée. Le Chatelier a constaté que les variations de 1 à 2 o/o dans la teneur de l'air en oxygène n'influent pas sur la limite d'inflammabilité, mais qu'une teneur en acide carbonique de 2 o/o (il est vrai exceptionnelle dans les courants d'aérage des mines) relève de 0,15 o/o la limite d'inflammabilité. Pour annuler cette dernière cause d'erreur, il est préférable de recueillir l'air de la mine dans des bouteilles remplies d'eau de chaux, de façon à absorber l'acide carbonique.

Il a été supposé jusqu'ici que la proportion du grisou renfermé dans l'air était inférieure à la limite d'inflammabilité, ce qui est le cas habituel. Dans le cas contraire, on procède à l'analyse par addition d'air, en se servant d'une éprouvette de diamètre uniforme (fig. 104), et on calcule la teneur en grisou x de l'air analysé à l'aide de la formule :

$$x = 100 \frac{6}{100 - n'},$$

dans laquelle n' est le volume d'air qu'il faut ajouter pour obtenir le mélange à la limite d'inflammabilité. Comme la précision diminue rapidement pour les teneurs un peu élevées, il est préférable, si l'on a affaire

à un gaz tenant plus de 16 o/o de grisou pur, d'opérer avec la première éprouvette et de déterminer la limite d'inflammabilité du gaz, dont la teneur en grisou est alors donnée par la formule :

$$x = 100 . \frac{6}{N} .$$

L'éprouvette de Le Chatelier est employée aux mines d'Epinac (Saône-et-Loire), de La Péronnière, de Ronchamp (Haute-Saône) et dans le bassin du Gard.

Appareil de F. Lebreton [1]. — Lebreton a introduit dans l'emploi de l'éprouvette de Le Chatelier différentes modifications, en rendant son maniement plus facile et exigeant un volume d'air plus petit, l'éprouvette n'ayant plus que 50 cm³ de capacité au lieu de 200. En outre, celle-ci porte une double graduation permettant de lire la teneur directement et sans calcul, moyennant l'addition, à chaque essai, d'un volume d'air pur déterminé d'après la limite propre d'inflammabilité du gaz employé. Ce volume est déterminé de la manière suivante : soit V le volume d'air à analyser introduit dans l'éprouvette, volume auquel il a fallu ajouter le volume n de gaz d'éclairage de limite d'inflammabilité N pour obtenir 1000 volumes à la limite d'inflammabilité. Soit t la teneur % en grisou de la mine. L'équation $\frac{n}{N} + \frac{n'}{N'} = 1$ devient, en y remplaçant n' par sa valeur $t \times \frac{V}{1000}$:

$$\frac{n}{N} + \frac{t \times V}{1000\ N'} = 1 \text{ d'où } t = \frac{N'}{N} \times (N - n) \times \frac{1000}{V} .$$

Si l'on choisit V de telle sorte que $\frac{N'}{N} \times \frac{1000}{V} = 1$, la différence $N - n$ donnera immédiatement la teneur. Il suffit donc de calculer une fois pour toutes les différentes valeurs de V correspondant aux limites d'inflammabilité que l'on peut rencontrer : 79, 80, 81, etc., et, à côté de la graduation en millièmes du volume, de tracer des repères correspondant aux différents volumes de V ; et dans chaque essai, après avoir introduit un volume n de gaz d'éclairage, il faut ajouter de l'air pur jusqu'au repère correspondant à la valeur de sa limite propre d'inflammabilité, puis compléter les 1000 volumes avec l'air de la mine.

Cet appareil est en usage dans le bassin du Nord (Anzin, Douchy, Crespin), dans les mines de Béthuné et de La Clarence, dans celles de Lens, où l'on emploie également le grisoumètre de Le Chatelier (p. 188), dans toutes les houillères grisouteuses du bassin de Saint-Etienne et enfin dans le bassin du Gard, où l'on a également en service l'éprouvette de Le Chatelier.

Pour le contrôle journalier et *rapide* de l'air des mines, on emploie,

[1] D'après G. Chesneau, *L'organisation actuelle de la grisoumètrie dans les houillères françaises* (Congrès international des mines, de la métallurgie, de la mécanique et de la géologie appliquées, Liège, 1905, p. 188).

indépendamment de l'analyse chimique, des appareils qui permettent d'apprécier à tout instant la proportion de méthane contenue dans l'atmosphère de la mine. Parmi ces appareils, les plus usités sont les *lampes grisoumétriques*, et en France la lampe de Chesneau est la seule autorisée pour cet usage. Cette lampe est basée sur la propriété qu'ont les flammes et notamment la flamme de l'alcool, de s'allonger plus ou moins suivant la quantité de grisou, qui se trouve mélangée à l'air et en outre sur la coloration particulière que prend cette même flamme. L'alcool méthylique qui sert a alimenter la lampe de Chesneau est mélangé avec de l'azotate de cuivre pur et de la liqueur des Hollandais, qui en présence du grisou donnent au cône de combustion une couleur jaune frangée de vert bien nette et bien visible. Si la lampe a été bien réglée à la surface, si l'on attend quelque temps qu'elle se soit mise en équilibre de température au fond de la mine et si l'on évite qu'elle ne s'échauffe trop, on peut par une simple lecture, au moyen d'un curseur, connaître exactement les proportions du grisou et apprécier des teneurs assez faibles [1].

Détermination du pouvoir calorifique des gaz de chauffage et des gaz des moteurs. — La détermination du pouvoir calorifique de certains gaz est une opération très fréquemment effectuée dans la pratique. Elle est actuellement pratiquée presque exclusivement à l'aide du calorimètre de Junker, dont la description et le maniement sont donnés avec tous les détails nécessaires dans le chapitre où il est question du gaz d'éclairage. Cependant, on peut aussi, si la composition du mélange gazeux est connu, calculer approximativement le pouvoir calorifique avec la chaleur de combustion des différents éléments du mélange. Pour obtenir le pouvoir calorifique pour 1 m³ de gaz, on multiplie les volumes o/o trouvés de :

Oxyde de carbone par . . .	30,69	—
Méthane par	85,09	(95,96)
Ethylène par	169,22	(177,48)
Hydrogène par	25,79	(30,66).

et on additionne les produits. Les premiers nombres se rapportent à l'eau à l'état de vapeur à 20 degrés, ceux qui sont entre parenthèses à l'eau condensée à 0 degré. L'acide carbonique, l'azote, l'oxygène contenus dans le gaz sont naturellement sans pouvoir calorifique et n'entrent pas dans le calcul.

Le maniement du calorimètre de Junker est très simple. On fait passer un courant d'eau dans l'enveloppe à double paroi de l'appareil et on allume le gaz se dégageant par un brûleur dans la chambre de combustion. Ensuite, à l'aide d'un robinet, on règle l'afflux de l'eau jusqu'à ce que la température de celle-ci à son point d'entrée dans l'appareil ne varie plus. La sortie des gaz de la combustion est réglée à l'aide d'une

[1] Voy. J. Jicinsky, *Manuel de la ventilation des mines*, édition française par L. Gautier, p. 325.

soupape jusqu'à ce que ceux-ci aient pris la température de l'air extérieur. On détermine ensuite, à l'aide du compteur, la quantité de gaz consommée, ainsi que sa température, à l'aide du thermomètre dont le compteur est muni, et enfin sa pression au moyen d'un baromètre. La quantité de gaz est ramenée à 0° et 760 mm. de pression. A l'aide des thermomètres dont le calorimètre est pourvu, on détermine la température de l'eau à son entrée et à sa sortie. Des vases mesureurs indiquent la quantité de l'eau écoulée. Avec cette quantité et l'élévation de température de l'eau écoulée, ainsi qu'avec la quantité de chaleur que l'eau condensée a enlevée aux produits de la combustion, on peut calculer la chaleur de combustion du gaz essayé. L'expérience proprement dite ne dure que 10-20 minutes. IMMENKÖTTER [1] a dans ces derniers temps, soumis à un examen approfondi l'appareil de JUNKER au point de vue des erreurs auxquelles il peut donner lieu, et il a reconnu que celles-ci sont si peu importantes qu'elles peuvent toujours être négligées dans les essais industriels, et fréquemment dans les recherches scientifiques.

[La *chaleur de combustion des gaz* peut également être déterminée au moyen de *l'appareil calorimétrique de* MALHER (p. 56). Après avoir fait le vide dans la bombe, dont la capacité est exactement connue, on la remplit une première fois avec le gaz à essayer ; on la vide et on introduit définitivement le gaz sous la pression barométrique et à la température du laboratoire ; on ajoute alors l'oxygène pour la combustien et on procède ensuite comme pour un combustible solide. (Bien que la capsule de platine destinée à recevoir l'échantillon du combustible solide soit inutile dans ce cas, il est préférable de la laisser à sa place ; on empêche ainsi les gouttes d'oxyde de fer de tomber sur l'émail et de le salir au moment de l'inflammation.) Dans cette détermination du pouvoir calorifique d'un gaz, il faut bien se garder de diluer dans ce dernier une quantité d'oxygène telle que le mélange cesse d'être combustible. Avec le gaz d'éclairage, 5 atmosphères suffisent, pour le gaz des gazogènes SIEMENS on ne devra pas dépasser une demi-atmosphère, mesurée au manomètre à mercure [2].

Voici d'après MAHLER, un exemple de détermination du pouvoir calorifique d'un gaz avec son appareil. Le gaz (gaz d'éclairage) a été essayé dans les conditions suivantes :

Pression barométrique.	761 mm.
Tension de la vapeur d'eau dans le gaz . .	8 —
Température du laboratoire	18° 5
Volume de la bombe	654 cm³
Volume sec à 0° et 760 mm.	606 —

[1] *Heizwertbestimmung gasförmiger und flüssiger Brennstoffe.* 1905.
[2] P. MALHER, *Etudes sur les combustibles solides, liquides et gazeux*, p. 16.

Période préliminaire	Combustion	Période consécutive	Observations
0, 18° 80 1' 18 80 2' 18 80 3' 18 80 4' 18 80 $\varkappa_0 = 0$	4'30 19° 50 5' 20 00 6' 20 08 7' 20 81 Maximum	8' 20° 07 9' 20 06 10' 20 06 11' 20 055 12' 20 05 $\alpha_t = \frac{20°08 - 20°05}{5} = 0°006$	Pression de l'oxygène : 5 atmosph. Acide azotique, 0,06 gr. Spirale de fer, 0,025 gr.

Différence de température brute Δ . . . . . 1° 280
Correction suivant la méthode générale α . . 0° 015
Différence corrigée Δ + α. . . . 1° 295

Calories

Quantité de chaleur observée. 1°,295 × 2,861 = 3,47189

Calories

Chaleur développée par l'acide azotique. . 0,06 × 0,23 = 0,0138
Chaleur développée par le fer . . . . . 0,025 × 1,6 = 0,0400
Soit à retrancher . . . 0,0538 0,05380

Chaleur de combustion de 606 cm³ à 0° et 760 mm.. 3,41809
Ou par m³ de gaz à 0° et 760 mm. . . 5640 cal.].

Gaz pauvres. — Les *gaz pauvres*, gaz des gazogènes, gaz des hauts-fourneaux, etc., avec un pouvoir calorifique inférieur à 900 calories donnent lieu à des difficultés lors de la combustion, évidemment parce que les molécules combustibles sont trop éloignées les unes des autres dans le mélange gazeux. La détermination de la puissance calorifique et les combustions deviennent faciles, si on mélange le gaz pauvre avec des gaz riches, dont la chaleur de combustion est connue (gaz d'éclairage), mais lors de la mesure des quantités de gaz des erreurs assez grandes sont à craindre. On a aussi essayé pour l'essai au calorimètre de Junker, en changeant le brûleur, en le renversant, etc., d'obtenir de meilleurs résultats, mais sans grand succès. Le moyen le plus sûr et le plus simple est celui qui a été recommandé par Immenkötter, lequel consiste à brûler le gaz, non pas avec de l'air, mais avec de l'*oxygène pur*; Immenkötter a pu de cette manière brûler encore avec sécurité un gaz avec 670 calories seulement.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE PREMIER

Eau et eaux résiduaires

Eau pour l'industrie, 1. — Prélèvement des échantillons, 2. — Examen physique, 5. — Essai qualitatif, 5. — Analyse quantitative, 7. — Détermination de la dureté, 15. — Méthode de Clark, 16. — Méthode de Boution et Boudet ou hydrotimétrie, 19. — Oxydabilité, 21. — Examen microscopique et biologique, 22. — Conclusions à tirer des résultats analytiques, 23.

Eaux résiduaires industrielles, 27. — Composition, 27. — Prise d'échantillon, 28. — Examen physique, 33. — Examen chimique, 34. — Examen biologique et microscopique, 36. — Conclusions à tirer des résultats obtenus, 37.

CHAPITRE II

Combustibles

Examen chimique des combustibles solides, 39. — Prise d'échantillon, 39. — Détermination de la composition chimique, 40. — Du rendement en coke, 45. — Des propriétés physiques, 46. — Analyse des cendres, 48. — Détermination du pouvoir calorifique, 48. — Calcul du pouvoir calorifique à l'aide des données de l'analyse élémentaire, 48. — Détermination directe, 51. — Tableau des résultats de l'examen analytique et calorimétrique, 68.

CHAPITRE III

Pyrométrie

Généralités, 74. — Thermomètre à mercure, 75. — Pyromètres fondés sur les points de fusion de corps solides, 79. — Pyromètres à eau ou calorimètres, 82. — Pyromètres thermo-électriques, 93. — Pyromètres optiques, 107. — Appareils enregistreurs, 123.

CHAPITRE IV

Gaz des fumées, gaz de chauffage, gaz des moteurs et gaz des mines

Méthodes et appareils gazométriques, 127. — Prise d'échantillon, 127. — Dosage des différents éléments des gaz des fumées, des gaz de chauffage et des gaz des moteurs, 133. — Gaz absorbables, 134. — Gaz non absorbables, 138. — Combustion des mélanges gazeux, 141. — Appareils de Hempel, 144. — Application des appareils de Hempel à l'analyse des gaz, 155. — Burette de Bunte, 159. — Burette de Villot, 162. — Appareil de Drehschmidt, 163. — Appareils portatifs, 167. — Grisoumètres, 178. — Exemples de calculs des analyses, 191. — Méthodes spéciales pour l'analyse des différents mélanges gazeux, 194. — Gaz des fumées, 194. — Gaz des gazogènes, 200. — Gaz des hauts fourneaux, 202. — Gaz des fours à coke, 205. — Gaz des mines et gaz naturels, 207. — Pouvoir calorifique des gaz de chauffage et des gaz des moteurs, 215.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉCUD ET Cie.

La Revue du Mois

paraît le 10 de chaque mois

Chaque livraison, de 128 pages in-8°, renferme au moins six articles de fond; elle se termine par une Chronique divisée en rubriques nombreuses et variables suivant les mois et par des Notes bibliographiques. La composition de la **Revue du Mois** est assez variée pour que toute personne cultivée puisse s'y intéresser.

PRIX DE L'ABONNEMENT :

Un an, Paris, **20** fr.; Départements, **22** fr.; Union postale, **25** fr. »
Six mois — **10** fr.; — **11** fr.; — **12** fr. **50**
Prix de la livraison : **2** fr. **25**

Dépôt général : Librairie H. LE SOUDIER, 174-176, boulevard St-Germain, Paris.

TABLE DES MATIÈRES DU TOME II
(JUILLET-DÉCEMBRE 1906)

LIVRAISON DU 10 JUILLET 1906

Paul Langevin . . . Pierre Curie 5
Charles Depéret . . . L'Apparition de la vie sur le globe . . 37
Marcel Plessix . . . L'Evolution du protectionnisme. . . . 52
Jean Mascart . . . . La Découverte de l'anneau de Saturne par Huygens 66
M. Molliard . . . . . Le Rôle des excursions dans l'enseignement des sciences naturelles 81
Perellos . . . . . L'Instruction technique des équipages de la flotte 95
CHRONIQUE. 114

LIVRAISON DU 10 AOUT 1906

Jules Tannery . . . L'Adaptation de la pensée 129
B. Bourdon . . . . . La Voûte céleste 148
Jean Mascart . . . . La Découverte de l'anneau de Saturne par Huygens, II 160
Marcel Braunschvig . L'Origine et l'Evolution de la galanterie 186
A. Cligny . . . . . L'Océanographie et les Pêches maritimes 208
Jacques Bertrand . . La Mentalité malgache et la Mentalité annamite. 231
NOTES ET DISCUSSIONS :
Emile Borel . . . . . La Graphologie et la méthode scientifique 244
CHRONIQUE. 251

LIVRAISON DU 10 SEPTEMBRE 1906

Paul Sabatier . . . . La Genèse des pétroles. 257
Marcel Dubard . . . Le Caoutchouc en Indo-Chine. 269
Albert Mathiez . . . La Veille et le Lendemain du Concordat de 1802. 281
Jean Mascart . . . . La Découverte de l'anneau de Saturne par Huygens (*fin*). 302

Capitaine Jauniaux .	Notes sur le Rôle social de l'officier . .	315
R. de Montessus . . .	La Représentation proportionnelle . .	337
A. Juvé de Buloix . .	Barcelone en 1713 et 1714	345
NOTES ET DISCUSSIONS :		
Ludovic Zoretti . . .	La Méthode mathématique et les sciences sociales.	355
Emile Borel	La Graphologie et la méthode scientifique	366
CHRONIQUE.	. . . . .	370

LIVRAISON DU 10 OCTOBRE 1906

G. de Lorenzo. . . .	L'Eruption du Vésuve et les volcans. .	385
Georges G. Paraf . .	Les Musées européens de prévention contre les accidents du travail . . .	398
Paul Pelseneer . . .	L'Origine des faunes d'eau douce . . .	413
P. Van Tieghem. . .	Le Sentiment de la nature	426
Jean-Paul Lafitte . .	Pourquoi dormons-nous ?	461
NOTES ET DISCUSSIONS :		
Félix Le Dantec. . .	A propos de la Conscience épiphénomène	476
Perellos	L'Instruction technique dans la marine.	489
CHRONIQUE.	. . . . .	500

LIVRAISON DU 10 NOVEMBRE 1906

P. Puiseux	Les Etoiles variables à courte période .	513
Emile Bourgeois. . .	L'Histoire d'un secret diplomatique. — Les Alliances de l'Empire en 1870. .	532
Dr H. Pottevin . . .	L'Eau potable.	548
Th. Ruyssen	Le Recul du Darwinisme social	558
P. Juppont	Les Transpyrénéens et les conventions du 18 août 1904.	580
*******.	Les Grandes Manœuvres et l'instruction tactique des officiers.	603
NOTES ET DISCUSSIONS :		
Alfred Binet	La Graphologie et la méthode scientifique	619
CHRONIQUE.	. . . . .	622

LIVRAISON DU 10 DÉCEMBRE 1906

Gaston Bonnier. . .	La Création actuelle des espèces. . . .	641
Paul Painlevé. . . .	L'Esprit scientifique et l'esprit religieux.	658
Herbert Spencer. . .	Réflexions sur ma vie.	669
Dr R. Lépine	L'Évolution de la médecine à la fin du XIXe siècle	705
Albert Milhaud . . .	Bonaparte et les ouvriers	716
Charles Jacob. . . .	Les Variations et l'observation internationale des glaciers	727
NOTES ET DISCUSSIONS :		
Henri Lorin.	L'Exposition coloniale de Marseille . .	737
P. Van Tieghem. . .	La Question de l'orthographe.	744
O***.	Les Manœuvres navales et le rapport de l'amiral Fournier.	748
CHRONIQUE.	. . . . .	752

TABLE PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE D'AUTEURS

(TOME II)

Bertrand (Jacques)	La Mentalité malgache et la Mentalité annamite	231
Binet (Alfred)	La Graphologie et la méthode scientifique	619
Bonnier (Gaston)	La Création actuelle des espèces	641
Borel (Emile)	La Graphologie et la méthode scientifique	244 et 366
Bourdon (B.)	La Voûte céleste	148
Bourgeois (Emile)	L'Histoire d'un secret diplomatique. — Les Alliances de l'Empire en 1870	532
Braunschvig (Marcel)	L'Origine et l'Evolution de la galanterie	186
Cligny (A)	L'Océanographie et les Pêches maritimes	208
Depéret (Charles)	L'Apparition de la vie sur le globe	37
Dubard (Marcel)	Le Caoutchouc en Indo-Chine	269
Jauniaux (Capitaine)	Notes sur le rôle social de l'officier	315
Jacob (Charles)	Les Variations et l'observation internationale des glaciers	727
Juppont (P)	Les Transpyrénéens et les conventions du 18 août 1904	580
Juvé de Buloix (A.)	Barcelone en 1713 et 1714	345
Lafitte (Jean-Paul)	Pourquoi dormons-nous ?	461
Langevin (Paul)	Pierre Curie	5
Le Dantec (Félix)	A propos de la Conscience épiphénomène	476
Lépine (Dr R.)	L'Evolution de la médecine à la fin du XIXe siècle	705
Lorenzo (G. de)	L'Eruption du Vésuve et les volcans	385
Lorin (Henri)	L'Exposition coloniale de Marseille	737
Mascart (Jean)	La Découverte de l'anneau de Saturne par Huygens	66, 160 et 302
Mathiez (Albert)	La Veille et le Lendemain du Concordat de 1802	281
Milhaud (Albert)	Bonaparte et les ouvriers	716
Molliard (M.)	Le Rôle des excursions dans l'enseignement des sciences naturelles	81
Montessus (R. de)	La Représentation proportionnelle	337
O***	Les Manœuvres navales et le rapport de l'amiral Fournier	748
Painlevé (Paul)	L'Esprit scientifique et l'esprit religieux	658
Paraf (Georges G.)	Les Musées européens de prévention contre les accidents du travail	398
Pelseneer (Paul)	L'Origine des faunes d'eau douce	413
Perellos	L'Instruction technique des équipages de la flotte	95
	L'Instruction technique dans la marine	489
Plessix (Marcel)	L'Evolution du protectionnisme	52
Pottevin (Dr H.)	L'Eau potable	548
Puiseux (P.)	Les Etoiles variables à courte période	513
Ruyssen (Th.)	Le Recul du Darwinisme social	558
Sabatier (Paul)	La Genèse des pétroles	257
Spencer (Herbert)	Réflexions sur ma vie	669
Tannery (Jules)	L'Adaptation de la pensée	129
Van Tieghem (P.)	Le Sentiment de la nature	426
	La Question de l'orthographe	744
Zoretti (Ludovic)	La Méthode mathématique et les Sciences sociales	355
*******	Les Grandes Manœuvres et l'Instruction tactique des officiers	603

TABLE DE LA CHRONIQUE

(TOME II)

Beaux-Arts. — L'œuvre d'Eugène Carrière 500
Bibliothèques. — Association des bibliothécaires français. 114
Biologie. — Un cas nouveau de sexualité. 114
Biologie et Hygiène. — Comment se fait l'infection par l'Ankylostome duodénal? 501
Chimie. — La conservation de la matière. 117
Ecoles. — Ecole normale supérieure 119
Economie sociale. — Assurance et participation. — Marcel Plessix. . . . 120
Les limites juridiques de l'arbitraire administratif. — Marcel Plessix . . 251
Le repos hebdomadaire. — Marcel Plessix 503
Les principes de la distribution des richesses 752
Enseignement secondaire. — La coopération du lycée et de la famille. . . 370
Esperanto. — Le Congrès de Genève. — A. Cotton 504
Génie civil. — Le tunnel sous la Manche. 122
Géographie. — L'exploration scientifique de la Bolivie. — Emile Haug . . . 252
Le congrès international de Bruxelles pour l'étude des régions polaires. — Charles Pérez 622
Guerre. — Le réarmement des artilleries étrangères en matériel à tir rapide. 372
La réduction du service militaire 626
Le renforcement de l'artillerie de campagne en France. 754
Histoire des sciences. — La découverte de la pression atmosphérique . . 374
Hygiène sociale. — La répression des fraudes dans le commerce des denrées alimentaires. 506
La maladie du charbon dans l'industrie 758
Lettres anglaises. — Histoire d'une biographie. — Carlyle et Froude. . . 374
Lettres françaises. — Les Désenchantées 376
Sainte-Beuve et Alfred de Vigny 507
Lettres scandinaves. — Après la mort d'Ibsen 254
Littérature italienne. — Un roman religieux à sensation. — P. Van Tieghem 123
Marine. — Les grandes manœuvres navales. — Penellos. 126
Les accidents des sous-marins 627
Marine marchande. — La nouvelle loi sur la marine marchande. 126
Mathématiques. — La généralisation d'un théorème de Lagrange 508
Médecine. — Comment se prend la tuberculose 377
Relation entre la formule chimique et la valeur thérapeutique 759
Physico-Chimie. — Nouveaux métaux colloïdaux préparés par pulvérisation électrique 255
Physique. — La gravité universelle et la radio-activitation 379
Physique appliquée. — L'électricité en Turquie. 627
Psychologie. — Le psychisme inférieur. — L. C. Herbert 382
Questions extérieures. — Le tsarisme et les partis révolutionnaires. 126
La revision du Compromis austro-hongrois. — Louis Eisenmann 628
Sciences en général. — Un projet d'Encyclopédie scientifique. 383
Sociologie. — La condition des ouvriers des mines 127
Misère physiologique et misère sociale 511
L'amélioration de la race. 635
Théâtres. — Camille Marbo . . . . . 639 et 761

Comité de rédaction : Noël BERNARD, Maurice CAULLERY, A. COTTON, Jules DRACH, Jacques DUCLAUX, Georges DUMAS, Paul LANGEVIN, Robert LESPIEAU, Albert MÉTIN, Henri MOUTON, Jean PERRIN, L.-J. SIMON, P. VAN TIEGHEM.

Directeur : Emile BOREL, professeur adjoint à la Sorbonne.

. 500
. 114
. 114
me duo-
. 501
. 117
. 119
x. 120
ssix . . 251
. 503
. 752
ille. . . 370
. 504
. 122
ug . . . 252
polaires.
. 622
r rapide. 372
. 626
. 754
ique . . 374
des den-
. 506
. 758
nde. . . 374
. 376
. 507
. 254
P. Van
. 123
. 126
. 627
. 126
. 508
. 377
. 759
érisation
. 255
. 379
. 627
. 382
. 126
. 628
. 383
. 127
. 511
. 635
. . . . . 639 et 761

COTTON, Jules
Robert LES-
MON, P. VAN

nne.